



UNIVERSIDAD
POLITECNICA
DE VALENCIA



INSTITUTO DE
TECNOLOGÍA
QUÍMICA



MÁSTER UNIVERSITARIO
EN QUÍMICA SOSTENIBLE

Síntesis, caracterización y comportamiento catalítico de bronces de óxidos metálicos como catalizadores en la oxidación selectiva de sulfuro de hidrógeno

Presentado por:
Javier Molina Castellanos

Dirigido por:
José Manuel López Nieto
María Dolores Soriano

1. Introducción
 - 1.1 Contaminación atmosférica
 - 1.2 Contaminación del aire por compuestos de azufre
 - 1.3 Procesos de eliminación de sulfuro de hidrógeno
 - 1.4 Oxidación catalítica selectiva
 - 1.5 Oxidación catalítica selectiva de sulfuro de hidrógeno
 - 1.6 Bronces de óxidos metálicos como catalizadores
 - 1.7 Objetivo

2. Procedimiento experimental
 - 2.1 Reactivos utilizados
 - 2.2 Preparación de catalizadores
 - 2.3 Técnicas de caracterización fisicoquímicas
 - 2.4 Ensayos catalíticos para la oxidación de sulfuro de hidrógeno

3. Estudio de la oxidación parcial de sulfuro de hidrógeno con bronces de óxidos metálicos como catalizadores
 - 3.1 Estudio de la influencia de distintos precursores de tungsteno y vanadio en los catalizadores
 - 3.2 Estudio de la influencia del método de síntesis de los catalizadores
 - 3.3 Estudio de la influencia de la cantidad de vanadio en los materiales elaborados mediante el método de síntesis hidrotermal y de la cantidad de catalizador utilizado en el sistema de reacción.
 - 3.5 Estudio de la influencia del método de incorporación de vanadio al catalizador

4. Conclusiones

5. Bibliografía

1.1 Contaminación atmosférica

La contaminación atmosférica se define como “la presencia en el aire de sustancias o formas de energía que alteran su calidad, de modo que implique riesgo, daño o molestia grave para las personas y bienes de cualquier naturaleza” [1].

Existen numerosas clasificaciones sobre contaminantes atmosféricos, dependiendo de lo que se pretende estudiar. Así, se pueden encontrar clasificaciones según su naturaleza, formación, tiempo de residencia en la atmósfera, su agregación e incluso atendiendo a cuestiones legales.

En este sentido, y considerando la clasificación de los contaminantes según su origen, éstos pueden clasificarse como primarios y secundarios [2] (Fig. 1.1).

Los contaminantes primarios son aquellos que son vertidos directamente a la atmósfera modificando y alterando la composición de la misma. Entre los contaminantes primarios más frecuentes se encuentran: aerosoles, óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno, monóxido de carbono, hidrocarburos y metales tóxicos.

Los contaminantes atmosféricos secundarios son aquellos que no se vierten directamente a la atmósfera desde los focos emisores, sino que se producen como consecuencia de las transformaciones y reacciones químicas y fotoquímicas que sufren los contaminantes primarios en el seno de la misma.

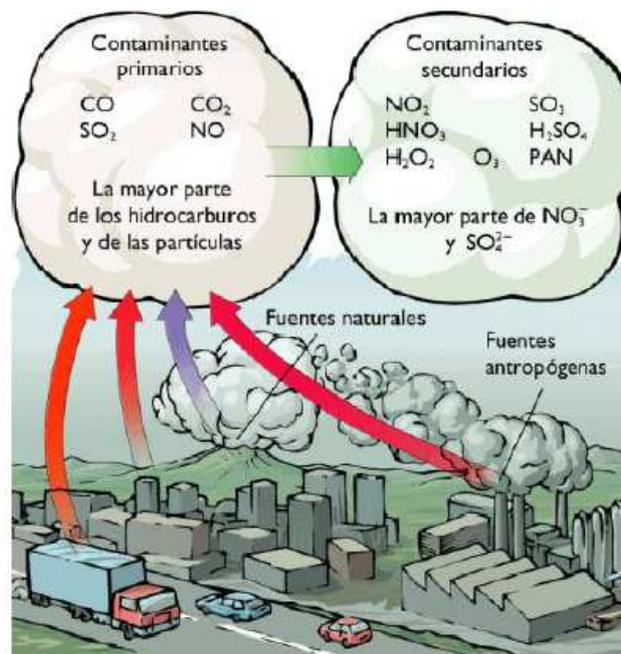


Figura 1.1 Clasificación de los contaminantes más importantes y principales fuentes

Las fuentes de contaminación atmosférica pueden clasificarse en dos grupos: naturales y antropógenas [3, 4]. En el primer caso la presencia de contaminantes se

debe a causas naturales, mientras que en el segundo tiene su origen en las actividades del hombre. Con frecuencia, los contaminantes naturales aparecen en cantidades mayores que los productos generados por la actividad humana, los llamados contaminantes antropogénicos. Sin embargo, los contaminantes antropogénicos presentan la amenaza más significativa a largo plazo para la biosfera.

1.2 Contaminación del aire por compuestos de azufre

Los principales compuestos de azufre que se encuentran en el aire son: el sulfuro de hidrógeno y los óxidos de azufre.

El sulfuro de hidrógeno (H_2S) es un gas altamente tóxico, inflamable, incoloro con un olor característico a huevos podridos. Se le conoce comúnmente como ácido hidrosulfúrico o gas de alcantarilla. El principal problema de las emisiones de H_2S , es que se oxida con el O_2 del aire formando SO_2 .

El sulfuro de hidrógeno es extremadamente nocivo para la salud, bastan 20-50 ppm en el aire para causar un malestar agudo que lleva a la sofocación y la muerte por sobreexposición. Debido a su toxicidad, está ubicado directamente debajo del ácido cianhídrico (HCN) en la escala de toxicidad. Este problema es real si se considera que el ser humano detecta el olor desagradable del H_2S a partir de 0,5 ppb, y que concentraciones en la atmósfera superiores a 100 ppm son tóxicas, siendo letales a partir de 500 ppm [5, 6].

Los óxidos de azufre (SO_x) se encuentran mayoritariamente en forma de SO_2 y en mucha menor cantidad en forma de SO_3 . El SO_2 es un gas incoloro y no inflamable. Posee un olor fuerte e irritante en altas concentraciones. Tiene una vida media en la atmósfera estimada en días y se puede combinar fácilmente con el agua de la atmósfera dando lugar al ácido sulfúrico que es responsable de la lluvia ácida.

El SO_2 causa problemas respiratorios, en exposiciones cortas, a partir de $250 \mu g/m^3$ afecta al sistema respiratorio de los niños, y a partir de $500 \mu g/m^3$ al de la población general. Puede generar problemas permanentes en los pulmones. En forma de deposición ácida puede afectar seriamente a suelos y recubrimiento vegetal así como degradar una amplia gama de materiales de construcción.

1.2.1 Origen de los compuestos de azufre

Las fuentes principales de emisiones de H_2S son antropogénicas, cuyo origen principal se encuentra en instalaciones de fabricación de pasta de papel, industria del refino (hidrodesulfuración) y purificación del gas natural, así como de la fabricación de materiales textiles, industrias de curtidos y depuradoras de aguas residuales.

El dióxido de azufre se origina por la combustión de combustibles que contienen azufre, así como de la fundición de minerales ricos en sulfatos. Se genera principalmente por la industria (incluyendo las termoeléctricas), seguido de los vehículos automotores.

Sin embargo, entre todas las distintas fuentes de compuestos de azufre, el refinado del petróleo puede emitir a la atmósfera tanto SO_2 como H_2S en cantidades importantes, si bien este último compuesto también está presente (incluso en grandes cantidades) en el gas natural.

Por último, algunos compuestos que contienen azufre están presentes en la atmósfera de forma natural. Estas sustancias provienen de la descomposición bacteriana de la materia orgánica, de los gases volcánicos y otras fuentes. Sin embargo, su contribución en el balance total de SO_2 resulta muy pequeña en comparación con las producidas en los centros urbanos e industriales como resultado de la actividad humana.

1.2.2 Efectos nocivos de los compuestos de azufre

Las principales alteraciones atmosféricas producidas por compuestos de azufre que causan problemas en humanos, en animales, en plantas e incluso en bienes materiales son el "smog" sulfuroso y la lluvia ácida.

El "smog", este término se obtiene al combinar las palabras en inglés humo (smoke) y niebla (fog), es una forma de contaminación originada a partir de la combinación del aire con contaminantes durante un largo período de altas presiones, que provoca el estancamiento del aire y, por lo tanto, la permanencia de los contaminantes en las capas más bajas de la atmósfera, debido a su mayor densidad. Existen dos tipos de smog, el smog sulfuroso y el smog fotoquímico.

El "smog" sulfuroso se debe a la contaminación por óxidos de azufre procedentes de la combustión del carbón, que reacciona con el vapor de agua de la atmósfera, formando ácido sulfuroso y una gran variedad de partículas sólidas en suspensión. Origina una espesa niebla cargada de contaminantes, con efectos muy nocivos para la salud de las personas, la supervivencia de los vegetales y la conservación de edificios, estatuas y otros materiales, principalmente en las zonas urbanas.

Sin embargo, el efecto más perjudicial de los óxidos de azufre y de nitrógeno es la lluvia ácida. Estos óxidos al oxidarse y ser disueltos por las gotas de lluvia se transforman en ácidos, que se depositan en cantidades significativas sobre la superficie del suelo y la masa de agua. Alrededor del 60 al 70% de la acidificación se debe al ácido sulfúrico y el resto al ácido nítrico. Además, el efecto de deposición sobre la superficie o el agua es acumulativo [2, 7].

Los efectos de la lluvia ácida son varios: existe una acidificación de las fuentes naturales de agua, lo que puede tener un efecto nefasto sobre el desarrollo de la vida de los peces en cuanto a sus condiciones de alimentación y de reproducción. También el suelo sufre las consecuencias de la lluvia ácida: aparece una creciente lixiviación, con pérdida de las sustancias minerales que componen el suelo, lo que puede tener un efecto devastador sobre el desarrollo de las cosechas o un cambio en la vegetación natural de los bosques, así como efectos directos en la misma vegetación.

1.3 Procesos de eliminación de sulfuro de hidrógeno

Actualmente el método más eficaz para controlar las emisiones de dióxido de azufre es actuar directamente sobre el combustible. Por ello, la mejor alternativa es el empleo de combustibles con bajo contenido de azufre, pero si esto no es posible, es necesario eliminar el azufre de los mismos. En el caso del petróleo el método más utilizado es la hidrodesulfuración.

La hidrodesulfuración es un proceso destinado a eliminar el azufre que se encuentra en el combustible al finalizar todos los tratamientos de refinado del petróleo, tales como destilación fraccionada, destilación por presión reducida, reforming o cracking. Este azufre se encuentra combinado formando compuestos químicos. Su eliminación es muy importante ya que de encontrarse en los combustibles en el momento de la combustión se favorecería su corrosión al mismo tiempo que, al ser expulsados los gases, se contaminara el ambiente.

El proceso de hidrodesulfuración, consiste en tratar el combustible en forma combinada con hidrógeno, a alta temperatura en presencia de catalizadores. De esta manera se obtiene el combustible limpio de impurezas (sin azufre), mientras que en la fase gaseosa se encuentra el sulfuro de hidrógeno (H_2S).

El principal problema de estas emisiones de H_2S , es su oxidación en contacto con el O_2 del aire formándose nuevamente SO_2 por lo que este debe recuperarse de los efluentes gaseosos y ser enviado al proceso Claus para su eliminación.

El proceso Claus, consiste en una etapa catalítica seguida de la condensación del azufre producido y el objetivo final del mismo es procesar la corriente gaseosa que contiene H_2S y CO_2 (llamada comúnmente gas ácido), para convertirlo en azufre elemental (un material de fácil manejo que tiene valor comercial).

La reacción se lleva a cabo a presión atmosférica y empleando bauxita como catalizador. El principal problema del catalizador Claus es su desactivación con el tiempo debido a la sulfatación de la superficie de este.

Debido a la exotermicidad de la reacción entre el oxígeno y el sulfuro de hidrógeno, y al hecho de que el calor sólo se disipa por radiación, el "horno Claus" está limitado a procesar pequeñas cantidades de H_2S . Por tanto, para conseguir rendimientos del 80 al 90%, se deben procesar dos o tres volúmenes de H_2S por volumen de catalizador por hora.

Desde 1938 se han mejorado los diseños, por medio de la incorporación de nuevos lechos catalíticos y también mediante la condensación de azufre en diferentes etapas, a fin de desplazar el equilibrio de la reacción hacia las condiciones de máxima recuperación de azufre. Así, la evolución de los diseños para unidades de recuperación de azufre, a partir de los dos diseños primitivos (incluido el proceso Claus modificado que aumentaba la capacidad del procesos y la recuperación energética), ha llevado a

diferentes configuraciones dependiendo de la aplicación a la que estuviera destinada la unidad.

1.4 Oxidación catalítica selectiva

Los procesos de oxidación parcial (selectiva) suponen en la actualidad más del 25% de los productos de química orgánica sintetizada en la industria petroquímica. Debido a restricciones medioambientales, se han ido modificando aquellos procesos en los que se empleaban dicromatos y permanganatos (en los que el catalizador/oxidante se consumía estequiométricamente con la reacción), por procesos en los que la presencia de ciertos materiales (en procesos de catálisis homogénea o heterogénea) ejercían un claro papel como catalizador de la reacción con el empleo de oxidantes tales como aire (u oxígeno), agua oxigenada, hidroperóxidos, etc.

Sin embargo, las modificaciones posteriores de muchos de estos procesos han llevado al empleo de catalizadores heterogéneos y de aire como oxidante, lo que les hace que sean mucho más respetuosos con el medio ambiente. Las principales ventajas en el empleo de procesos heterogéneos son:

- Fácil separación del catalizador de los reactivos y productos
- Fácil reciclado del catalizador
- Menos producción de productos no deseados
- Menor contaminación del producto por el catalizador
- Fácil adaptabilidad a un proceso en continuo.

Estos procesos heterogéneos se pueden llevar a cabo en fase líquida o en fase gaseosa, siendo estos últimos generalmente preferidos por ser la separación del producto del catalizador más sencilla.

En el presente proyecto nos centraremos en procesos de oxidación selectiva en fase gaseosa empleando oxígeno o aire como oxidante. Sin embargo, y aunque nosotros estemos interesados en los procesos de oxidación parcial, siempre debemos de tener en cuenta los procesos de combustión (reacción no deseada) debido a que es el proceso termodinámicamente más favorecido a altas temperaturas. Por tanto, debemos emplear catalizadores que aceleren los procesos de oxidación parcial y deceleren (o anulen) los procesos de combustión.

Los procesos de oxidación total, es decir, la combustión, se facilita con el empleo de catalizadores basados en metales de transición u óxidos metálicos (tales como Co, Fe, Mn, Cr, Ni). En estos casos, se obtiene selectivamente la eliminación de compuestos orgánicos con la formación de productos de oxidación total, es decir, óxidos de carbono u óxidos de azufre.

En el caso de los procesos de oxidación selectiva se favorece la formación de productos parcialmente oxidados. Este es el caso de la oxidación de olefinas, hidrocarburos aromáticos o alcanos a aldehídos, ácidos o anhídridos, insaturados, o la oxidación de alcoholes a aldehídos, o de estos a ácidos [8, 9].

En estos procesos generalmente se emplean óxidos mixtos de metales de transición con estructuras conocidas. Entre ellos el vanadio (V) aparece como elemento clave en la mayoría de los catalizadores para procesos de oxidación parcial de hidrocarburos aromáticos y alcanos de cadena corta [10-12].

Prácticamente en todos los casos los catalizadores empleados son óxidos mixtos (multifuncionales) en donde la reacción transcurre mediante un ciclo redox (Fig. 1.2). El oxígeno activo es el oxígeno de la red del catalizador (especies O^{2-}). Por tanto, el catalizador se reduce durante la reacción de oxidación del reactivo adsorbido, mientras que la regeneración del catalizador es tan rápida que se realiza "in situ" durante la misma reacción, lo que favorece que el proceso sea más efectivo.

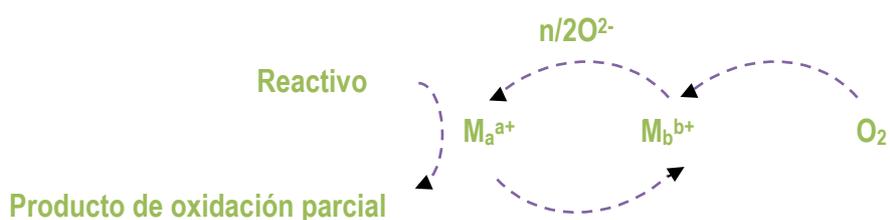


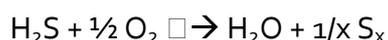
Figura 1.2 Mecanismo redox o Mars-van Krevelen en procesos de oxidación selectiva

Una diferencia básica entre los procesos de oxidación parcial y el proceso de combustión está relacionada con la adsorción y activación de los reactantes. En los procesos de combustión, los catalizadores favorecen la adsorción del oxígeno molecular, facilitando su activación, y generando especies muy reactivas (O^- ó O^{2-}).

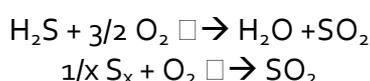
Sin embargo, en los procesos de oxidación parcial, de hidrocarburos insaturados, el catalizador facilita una rápida adsorción del hidrocarburo, favoreciendo la formación de intermedios activados que reaccionan fácilmente con especies de oxígeno poco reactivas como son las especies O^{2-} de la red cristalina de los óxidos.

1.5 Oxidación catalítica selectiva de sulfuro de hidrógeno

Existe una gran variedad de técnicas para la eliminación de H_2S , de entre todas la más adecuada parece ser la oxidación catalítica selectiva de sulfuro de hidrógeno a azufre elemental, ya que este método no requiere tratamientos preliminares de los gases [13].



Sin embargo existen reacciones secundarias que modifican la selectividad a azufre [5]:



La reacción de oxidación de H_2S con aire produce azufre elemental, un compuesto no tóxico. Sin embargo, muchos de los catalizadores estudiados son poco selectivos, y producen SO_2 que, aunque menos tóxico que el H_2S , es también un compuesto contaminante. Muchos estudios están focalizados en la búsqueda de un catalizador que muestre buena actividad pero además que sea selectivo a la formación de azufre.

En este sentido deberemos tener en cuenta que, el SO_2 es un compuesto termodinámicamente más estable que el azufre por lo que la mayoría de los últimos trabajos publicados, no solo se centran en la actividad del catalizador sino también en la selectividad de los diferentes materiales.

Existen muchas variables que afectan a la reacción desde el catalizador hasta las condiciones de reacción, por lo que en los siguientes apartados se describirán los estudios más relevantes que afectan a la oxidación catalítica selectiva de sulfuro de hidrógeno.

1.5.1 Variables de reacción

Existen diferentes variables de la reacción como la composición de la mezcla de reacción (para una relación molar de $\text{O}_2/\text{H}_2\text{S} = 0.5-1.0$ el producto principal de la reacción es azufre elemental), la presencia de impurezas en la mezcla (H_2O , NH_3), la masa del catalizador y la temperatura de reacción.

Entre todas estas, en este proyecto nos centraremos en el estudio de la influencia de la temperatura. La tendencia general es que a medida que aumenta la temperatura de la reacción aumenta la conversión pero disminuye la selectividad a azufre. Por tanto, se debe emplear en cada caso la temperatura óptima que maximice la conversión de H_2S y que minimice la formación de SO_2 .

El rango de temperaturas más habitualmente empleado es de $200-300^\circ\text{C}$. En el caso de los catalizadores de vanadio soportados se observa un rendimiento máximo para temperaturas de reacción entre 200 y 220°C dependiendo del material empleado como soporte. Resultados similares también se observan cuando se emplean catalizadores basados en óxidos mixtos de vanadio.

1.5.2 Catalizadores

Los materiales más utilizados para la oxidación parcial de H_2S a azufre elemental han sido el carbón activo, las zeolitas y los óxidos metálicos. La combinación entre la porosidad de los materiales y su química superficial favorecen esta reacción, sin embargo, en todos los casos se observa una desactivación del catalizador debido a la adsorción irreversible de compuestos de azufre [14-24].

Los óxidos metálicos han sido ampliamente estudiados como catalizadores para esta reacción (Fe_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , MgO , SiO_2 , Al_2O_3 , V_2O_5 , Mn_2O_3 , CoO , Bi_2O_3 , CuO , Cr_2O_3) indicando que la presencia de centros ácidos Lewis (Al_2O_3 y TiO_2) en la superficie del catalizador mejora sus propiedades catalíticas.

Por otra parte se han estudiado diferentes óxidos metálicos mixtos con vanadio como catalizadores para la oxidación selectiva de H_2S en fase gas [35]. Los catalizadores más estudiados han sido óxidos mixtos de V-Mo-O, V-Mg-O y V-Bi-O, analizando la actividad catalítica en función de la relación V/Me (Me=Mo, Mg, Bi). En ellos se observó que la conversión de sulfuro de hidrogeno varía con la relación V/Me, con una actividad mayor que para el óxido de vanadio puro.

Recientes estudios han utilizado bronce de óxidos de wolframio y molibdeno en fase TTB incorporando átomos de telurio en la red para esta reacción. Los catalizadores sin telurio se mostraron más activos y selectivos en la oxidación parcial de sulfuro de hidrógeno debido a que cuando se incorpora el metal, el material muestra una desactivación asociada a la presencia de Te^0 y MoS_2 [55].

Estos resultados sugieren que la mezcla de óxidos metálicos exhibe un fuerte comportamiento sinérgico en la actividad catalítica para la oxidación selectiva. En lo que se refiere a la selectividad de estos materiales, los resultados también indican que la incorporación del metal al vanadio mejora significativamente la selectividad a azufre.

1.6 Bronces de óxidos metálicos como catalizadores

Visto que los óxidos mixtos de W/Mo-V con estructuras conocidas son buenos catalizadores para la oxidación parcial de H_2S a azufre elemental. En este proyecto nos centraremos en el estudio del comportamiento de los bronce de óxidos mixtos como catalizadores.

El término bronce, propuesto inicialmente por Wohler en 1825 [15], se aplica ahora a una gran variedad de fases cristalinas de óxidos de metales de transición. Estos óxidos son, generalmente, compuestos ternarios del tipo A_xMO_{3-y} (M= Mo, W, Nb), con color intenso y brillo metálico, propiedades metálicas o de semiconductor, y resistencia al ataque de ácidos no oxidantes.

Los bronce forman canales o huecos que pueden ser de cuatro, cinco, seis o siete miembros, algunos de los cuales incluso pueden tener tamaños de apertura similares a zeolitas de poro pequeño. Además, en algunos casos presentan propiedades ácidas que favorecen el intercambio entre cationes [43-45].

En principio, modificando los estados de oxidación del wolframio podemos obtener diferentes estructuras cristalinas, algunas de las cuales se muestran en la figura 1.3 En algunas de ellas, la presencia de metales del tipo A con diferentes radios iónicos favorecerá la formación de diferentes estructuras ya que se alojaran en aquellos huecos cuyo tamaño se adecúa al tamaño del átomo a incorporar: Li^+ (0,059 nm); Na^+ (0,099 nm); K^+ (0,137 nm); Rb^+ (0,152 nm); NH_4^+ (0,161 nm).

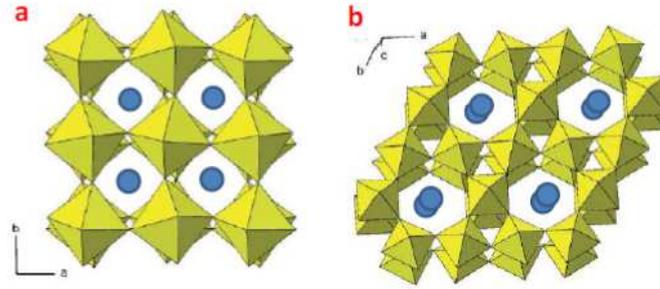


Figura 1.3 Representación poliédrica del óxido de wolframio WO_3 (a) y del óxido de wolframio WO_x hexagonal (b), con octaedros WO_6 . Los círculos representan posible localizaciones de átomos A en los correspondientes bronces

A partir de compuestos del tipo A_xWO_3 (para $A= K, Rb, Cs$ ó NH^{4+} ; $x < 0,33$) se obtienen bronces hexagonales, similares a la estructura mostrada en la figura 1.3 (b), mientras que en el caso de compuestos del tipo $Na_{0,1}WO_3$ se obtienen bronces tetragonales, denominados TTB (tetragonal tungsten bronze). Sin embargo, este tipo de estructuras también se puede obtener sustituyendo átomos de wolframio e incorporando otros elementos de diferente estado de oxidación.

Los cambios observados en estos materiales se producen al incorporar otros elementos tales como Mo, V o Nb, con estados de oxidación diferentes. Si el estado de oxidación es inferior al estequiométrico, se genera una deficiencia de carga que puede ser compensada con un catión alcalino, alcalinotérreo o iones amonio. Lógicamente, la estabilidad térmica de las estructuras finales dependerá de la composición y de la estabilidad de los elementos en dichas estructuras.

La estructura que se va a estudiar en este proyecto es la fase hexagonal (fig. 1.4), la cual puede ser descrita como una red tridimensional, que comparte las esquinas de los octaedros (WO_6), formándose túneles hexagonales y trigonales a lo largo del eje c [49]. Los canales hexagonales pueden ser ocupados por cationes. El tipo de estructura que se forma, como se ha mencionado anteriormente, depende del catión que ocupa las posiciones de los canales, por tanto es necesaria la presencia de cationes de gran tamaño (K^+, Rb^+, Cs^+, NH^{4+}) para favorecer la formación de la estructura hexagonal con wolframio [50].

El máximo contenido de cationes que se pueden alojar en los huecos hexagonales es de 0,33, ya que corresponde al máximo contenido de huecos en la estructura. La estabilidad de estos materiales depende de las condiciones de síntesis, pero generalmente son estables cuando la cantidad de cationes alojados en el interior de los canales oscila entre 0,19 y 0,33 [49].

Esta capacidad de intercambio de cationes incorporados a canales se han utilizado en bronces hexagonales de wolframio, los cuales al considerarse como materiales microporosos, pueden intercambiar cationes de metales alcalinos, y pueden emplearse para la eliminación de cationes radiactivos tales como ^{137}Cs ó ^{90}Sr [50]. Otros estudios indican la importancia de las propiedades eléctricas del material, así como su alta conductividad metálica bajo condiciones anhidras.

Una característica importante de estos bronce, es su capacidad de sustituir isomórficamente wolframio por otro metal. La fórmula de estos bronce se escribe como $[M_x(W_x^{+5}W_{1-x}^{+6})O_3]$, lo cual indica la presencia de iones wolframio en estado de oxidación +5. Por tanto, es posible reemplazar iones de wolframio pentavalentes por otro ión pentavalente de tamaño similar como es el V, Nb y Ta [57]. En este sentido, en el presente trabajo, se intentará sustituir parcialmente los W^{+5} por V^{+5} , para mejorar sus propiedades redox y por tanto, poder emplear estos materiales como catalizadores en reacciones redox.

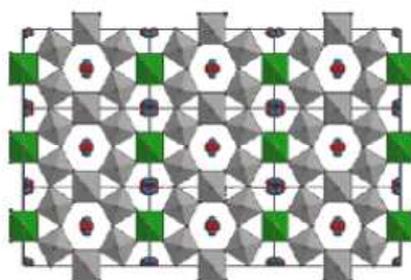


Figura 1.4 Representación poliédrica del plano [001] de la fase hexagonal

Un estudio detallado sobre los catalizadores W-V ha demostrado que estos materiales son estables térmicamente por lo que es posible obtenerlos con estructura hexagonal con los canales vacíos [51]. Como se ha citado anteriormente, es imposible obtener el solamente óxido de wolframio con estructura hexagonal sin cationes, ya que estos son estables cuando la cantidad de cationes alojados en el interior de los canales oscila entre 0,19 y 0,33.

Con lo que respecta a la actividad catalítica de los materiales W-V, son activos y selectivos en la oxidación selectiva de sulfuro de hidrógeno. La adición de vanadio mejora notablemente la actividad catalítica de estos materiales. Esto probablemente es debido a que, el potencial de reducción del par V^{5+}/V^{4+} es de 0.998 V, mientras que el potencial de reducción del par W^{6+}/W^{5+} es de -0.029 V. En este sentido la presencia de vanadio en estos materiales favorece el comportamiento redox, en cambio el wolframio favorece la formación de materiales con mayores áreas y con una ligera acidez.

El objetivo del proyecto es la aplicación y análisis de bronce de wolframio-vanadio hexagonales para la oxidación parcial de sulfuro de hidrógeno a azufre elemental. Según estudios antes mencionados, es posible obtener bronce hexagonales de wolframio con los canales hexagonales vacíos, de forma estable, en el que se incorpore vanadio en la estructura y así conferir al material tanto propiedades ácidas como propiedades redox.

Debido a estas propiedades antes mencionadas, en la última década, se ha observado que los catalizadores basados en óxidos metálicos mixtos de wolframio con vanadio, son activos y selectivos en la oxidación parcial de alcanos y olefinas de cadena corta por lo que su aplicación en la oxidación parcial de sulfuro de hidrógeno era solo cuestión de tiempo [51]. Por último, un factor importante de estos materiales es la gran estabilidad durante todo el periodo estudiado.

1.7 Objetivo

- Determinar la influencia de los distintos precursores de wolframio y vanadio en los bronce de óxidos metálicos utilizados como catalizadores en la oxidación parcial de sulfuro de hidrógeno.
- Determinar la influencia del método de síntesis de los bronce de wolframio y vanadio utilizados como catalizadores en los resultados de actividad y selectividad en la oxidación selectiva de sulfuro de hidrógeno a azufre elemental.
- Determinar la influencia de la cantidad de vanadio incorporado en los catalizadores mediante el método de síntesis hidrotermal en los resultados de actividad y selectividad en la oxidación selectiva de sulfuro de hidrógeno a azufre elemental.
- Determinar la influencia de la cantidad de catalizador utilizado en el sistema de reacción en los resultados de actividad y selectividad en la oxidación selectiva de sulfuro de hidrógeno a azufre elemental.
- Determinar la influencia del método de incorporación de vanadio al catalizador en los resultados de actividad y selectividad en la oxidación selectiva de sulfuro de hidrógeno a azufre elemental.

2.1 Reactivos utilizados

Los reactivos comerciales empleados en el trabajo experimental se describen a continuación:

Gases suministrados por Abelló Linde, S. A con pureza certificada >99%

- Helio
- Aire sintético
- Sulfuro de hidrógeno
- Nitrógeno (obtenido directamente mediante un generador de N₂)

Líquidos

- Agua miliQ (obtenida con el equipo Millipore)
- Agua desionizada (obtenida mediante filtros y resinas de intercambio)
- Ácido clorhídrico, HCl (Scharlab)

Sólidos

- Metavanadato amónico, NH₄VO₃ (Sigma-Aldrich)
- Sulfato de vanadilo hidratado, VOSO₄·xH₂O (x ca. 3.0-5.0) (Sigma-Aldrich)
- Metawolframato amónico, H₂₆N₆O₄₀W₁₂·XH₂O (Sigma-Aldrich)
- Ácido oxálico, HO₂C₂O₂H (Sigma-Aldrich)
- Carburo de Silicio, SiC (Carlo Erba)
- Bicarbonato de potasio, KHCO₃
- Parawolframato amónico, (NH₄)₁₀[H₂W₁₂O₄₂]·4H₂O

2.2 Preparación de catalizadores

Para la preparación de catalizadores se ha utilizado el método hidrotermal [51], el cual consiste en la elaboración de un gel acuoso en el que se encuentra la mezcla de sales de los distintos metales que se van a emplear en la síntesis. A continuación se describe un método generalizado para la preparación.

Los catalizadores W-V con estructura hexagonal se prepararon a partir de una disolución de metawolframato amónico. El gel de síntesis se introduce en un recipiente de teflón, y este a su vez en un autoclave de acero inoxidable. El autoclave se introduce en una estufa a 175°C durante 48 horas. Transcurrido ese tiempo se saca de la estufa y se deja enfriar a temperatura ambiente.

Una vez a temperatura ambiente, se abre el recipiente y se filtra a vacío la mezcla de síntesis. El sólido obtenido se lava con agua destilada se deja secar a vacío en el mismo sistema. Después se introduce en una estufa a 100°C durante 16 horas. Finalmente, se activa a 600°C en una corriente de N₂ durante 2 horas. El catalizador sin vanadio se ha activado a 450 °C.

Cuando se indica que al catalizador se le ha realizado alguna modificación por intercambio iónico significa que ha sido puesto en contacto con una solución (a indicar) durante 6 horas para posteriormente filtrar al vacío. El sólido obtenido se lava con agua destilada y se introduce en estufa a 100 °C durante 16 horas para después activarlo térmicamente.

Por otro lado, cuando se indica que al catalizador se le ha realizado alguna modificación por impregnación significa que ha sido puesto en contacto con una disolución (a indicar) hasta homogenizar para posteriormente eliminar el agua en el rotavapor. El sólido se introduce en estufa a 100 °C durante 16 horas para después activarlo térmicamente.

Los distintos catalizadores se nombrarán de la siguiente forma: WV_x-T-Y en donde x representa la cantidad de vanadio a incorporar (0.2-0.5), Y representa la modificación del método generalizado de síntesis y T la temperatura de calcinación del catalizador.

La modificación del método generalizado de síntesis puede obtenerse de la siguiente tabla 2.1

Tabla 2.1 Nomenclatura de catalizadores

Y	Modificación
A	No hay modificación. Método generalizado
B	Uso de parawolframato amónico en vez de metawolframato amónico
C	Uso de metavanadato amónico en vez de sulfato de vanadilo
D	Uso de metavanadato amónico en vez de sulfato de vanadilo y adición de ácido oxálico
E	Reflujo por dos días a 175 °C en vez de ingresarlo en autoclave
F	Modificación total. Reducción de mezcla homogénea con H_2-N_2 a 400 °C durante 3 horas (razón 1:1) y posterior calcinación.
VO^{+2}	Tratamiento post-síntesis de intercambio iónico con una disolución de sulfato de vanadio (2.15 g / 2 g de catalizador)
VO_x	Tratamiento post-síntesis de impregnación con una disolución de sulfato de vanadio (0.0189 g / 2 g de catalizador)

2.3 Técnicas de caracterización fisicoquímicas

La caracterización físico-química de los catalizadores tiene como objetivo aportar información estructural, textural y del tipo de fases cristalinas y/o especies presentes en los catalizadores. Por lo que en el presente trabajo se han aplicado algunas técnicas de caracterización a los catalizadores estudiados, con el fin de determinar sus propiedades y su composición y elucidar si éstas influyen de manera notable en la actividad catalítica.

2.3.1 Difracción de rayos X en polvo

Los rayos X son la radiación electromagnética de longitud de onda corta, producida por el frenado de electrones de elevada energía o por transiciones electrónicas de electrones que se encuentran en los orbitales internos de los átomos. El intervalo de longitudes de onda de los rayos X comprende desde 10^{-5}Å hasta aproximadamente 10Å sin embargo la espectroscopia de rayos X convencional se limita, en su mayor parte a la región de aproximadamente $0,1-25\text{Å}$.

Los difractogramas son característicos de cada material por lo que se pueden emplear tanto para identificar las fases presentes como para compararlas con patrones de fases puras, estas suelen estar en bases de datos o archivos.

Cuando un haz monocromático de rayos X choca contra la superficie de un cristal formando un ángulo θ , una porción del haz es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada del haz penetra en la segunda capa de átomos donde, de nuevo, una fracción es dispersada y la que queda pasa a la tercera capa. El efecto acumulativo de esta dispersión producida por los centros regularmente espaciados del cristal es la difracción del haz. Cuando el ángulo de incidencia sobre los planos reticulares de la muestra satisface la ecuación de Bragg, es cuando se produce la difracción de rayos X:

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

Donde d es la distancia entre los planos del cristal, n es un número entero, λ es la longitud de onda del haz de rayos X y θ es el ángulo de incidencia de los rayos X.

La muestra puede ser un monocristal (un único cristal) o polvo (mezcla de cristales). Todos los catalizadores caracterizados se encontraban en polvo, ésta es una manera de asegurar que algunos cristales estén orientados en el ángulo adecuado para que se cumpla la ley de Bragg y por lo tanto se produzca difracción. La muestra se moltura para reducir el tamaño de partícula y que compacte mejor. Una vez molturada se introduce en el hueco del porta muestras de aluminio y se procede al análisis.

Esta técnica permite determinar la naturaleza amorfa o cristalina de la muestra en polvo, determinar las fases cristalinas presentes, estimar la abundancia relativa y determinar los parámetros de la celda unidad. El equipo empleado es un X'Pert-PW-3719 con un monocromador de grafito utilizando radiación $K\alpha$ ($\lambda=0,1542\text{nm}$) de un ánodo de Cu que pasa a través de un filtro de níquel. Las medidas se llevaron a cabo a 40kV de potencia y 30mA de intensidad.

2.3.2 Desorción a temperatura programada

La desorción a temperatura programada está basada en la quimisorción de un gas sobre un sólido y la posterior desorción del gas mediante un aumento progresivo de la temperatura. La cantidad de especies desorbidas a cada temperatura se puede

determinar con diferentes tipos de detectores, el de conductividad térmica y el espectrofotómetro de masas son los más utilizados.

Puesto que se está hablando de quimisorción, la energía de interacción adsorbato-superficie está en el intervalo de 40-800 kJ/mol, es decir, una energía del orden de la que se requiere para la formación de enlaces. Por tanto, el gas adsorbato debe ser capaz de interactuar químicamente con la superficie.

En la superficie de los sólidos generalmente los centros sobre los que tiene lugar la quimisorción no son todos iguales, de forma que cada uno de ellos interactúa con el adsorbato con diferente fuerza. Por tanto la desorción desde los diferentes centros se producirá a diferente temperatura.

La quimisorción tiene lugar entre la primera capa de gas y la superficie del sustrato. Las otras capas están fisisorbidas y por tanto están débilmente enlazadas. Esto implica que antes de hacer un experimento se deben eliminar todas las capas fisisorbidas, para lo cual se utiliza un sistema de bombas de vacío.

Mediante un monitor se observa una gráfica con las diferentes cantidades de adsorbato en función de la temperatura. El TPD permite determinar el tipo de centros activos que posee un determinado sólido así como la cantidad relativa de ellos. Dependiendo de las características del sólido a analizar se pueden caracterizar diferentes tipos de centros mediante la utilización de varias moléculas sonda. Así, para determinar centros activos metálicos se utilizan habitualmente como moléculas sonda H_2 o CO mientras que para determinar centros básicos se utiliza CO_2 y para determinar centros ácidos se utiliza NH_3 o piridina.

2.3.3 Scanning electron microscopy (SEM)

La técnica de SEM (Scanning Electron Microscopy) emplea la transducción de los electrones secundarios (o retrodispersados) emitidos por una muestra, al ser sometida a un haz de electrones acelerados en un campo eléctrico, para construir una imagen de la morfología superficial de la muestra analizada.

Cuando el haz de electrones se enfoca sobre la muestra provoca una serie de tránsitos electrónicos entre diferentes niveles de energía. El ión excitado se relaja a su estado inicial por la transferencia de un electrón de un orbital exterior a una capa interior, lo que da lugar a la emisión de rayos X. Cada elemento tiene un espectro de emisión característico que consiste en una serie de máximos nítidos, cada uno de los cuales corresponde a una transición electrónica desde un orbital de alta energía a un orbital de baja energía. Este espectro es característico de cada elemento por lo que proporciona un método de análisis elemental (EDS).

2.3.4 Espectroscopía de reflectancia difusa ultravioleta-visible (DR UV-vis)

La absorción de radiación en la región del UV-vis se origina por la excitación de un electrón desde un nivel energético a otro nivel de energía superior a la del primero. El

espectro de absorción que presenta un compuesto depende de las energías de los orbitales d, de su generación y del número de electrones distribuidos en ellos. Estos factores vienen determinados por parámetros tales como el número de oxidación del metal, la clase de ligandos y la geometría del compuesto.

La técnica se ha empleado en el modo de reflectancia difusa (DR, Diffuse Reflectance), para determinar el estado de oxidación y sus distintos entornos de coordinación de las especies en los catalizadores.

2.3.5 Espectroscopía de infrarrojo

La espectroscopía infrarroja nos permite obtener información estructural, superficial y de las propiedades ácido-base de los materiales. Su uso está muy generalizado en el estudio de materiales inorgánicos, ya que el número, la posición y la intensidad de las bandas están relacionados con la estructura, fortaleza del enlace y número de especies activas en el infrarrojo.

2.3.5 Área superficial por el método BET

La teoría de BET conduce a una ecuación con dos constantes. Las suposiciones para utilizar esta teoría son las mismas hechas por Langmuir, sin embargo se asume que la primera monocapa sirve como sitio de adsorción de la segunda capa y así sucesivamente, ignorando todas las interacciones laterales.

Se hace también la suposición de que el calor de adsorción, liberado a partir de la segunda capa es igual al calor de adsorción del gas, además la velocidad de evaporación de la segunda capa y subsecuentes capas son iguales. Con todas estas suposiciones, la ecuación de BET se escribe como sigue:

$$\frac{P}{V_{ads}(P_o - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{P}{P_o}$$

Donde

V_m = Volumen de la monocapa

V_{ads} = Volumen del gas adsorbido

P = Presión del gas

P_o = Presión de saturación del gas

C = Constante relacionada con la energía de adsorción

Usando el volumen de la monocapa y la ley de gases ideales, se obtiene el número de moléculas adsorbidas. Con el área de cada molécula, es posible conocer el área disponible para la adsorción, lo cual se conoce como superficie específica, la cual es una propiedad característica de todo sólido, bien sea catalizadores o adsorbentes. Los valores obtenidos se expresan en función de la masa de la muestra en m^2/g .

2.4 Ensayos catalíticos para la oxidación parcial de sulfuro de hidrógeno

2.4.1 Sistema de reacción

Los ensayos catalíticos se llevaron a cabo en un reactor continuo de lecho fijo, diseñado y construido en el Instituto de Tecnología Química. En la figura 2.1 se muestra un esquema simplificado del reactor y del resto de elementos del sistema de reacción.

El sistema consta de un reactor (con un horno) y un cromatógrafo de gases (para realizar los análisis de reactivos y productos) como parte principales. La alimentación se controla con dos caudalímetros uno para el aire y otro para el sulfuro de hidrógeno. Es necesaria la presencia de un controlador de la presión (para detectar tapones en las conducciones), controladores de temperatura y una trampa a la salida del reactor para neutralizar los gases de salida.

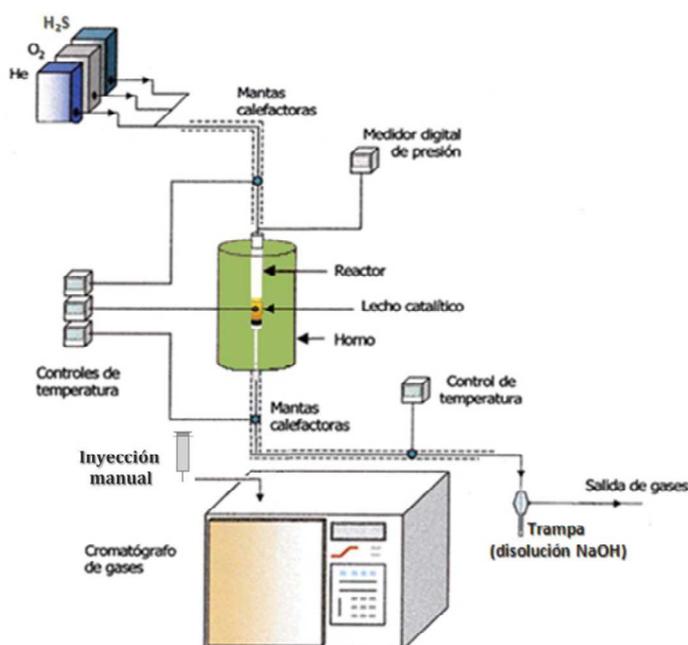


Figura 2.1 Sistema de reacción utilizado en el estudio catalítico

Los experimentos de oxidación parcial de sulfuro de hidrógeno se llevaron a cabo utilizando 0,025-0,1 g de catalizador en el tamaño de granulación de 0,25-0,60 mm, diluido con gránulos de SiC en la granulación mayor de 0,80 mm (hasta alcanzar un lecho de 0.2 g) a fin de evitar problemas de difusión de gases y de sobrepresión en las líneas. Con el fin de asegurar la homogeneidad del lecho catalítico y evitar diferencias en la concentración volumétrica local de catalizador a lo largo del mismo, que puedan ser fuente de puntos caliente en las regiones con mayor relación local catalizador/SiC, se realizó una mezcla física de catalizador-SiC antes de introducirlo en el reactor.

Todos los ensayos catalíticos se llevaron a cabo a presión atmosférica y en un rango de temperaturas comprendido entre 160 y 260°C, en el sistema de reacción que se muestra en la Figura 2.1.

Se analiza la corriente gaseosa que sale del reactor mediante cromatografía de gases. Al menos dos veces para cada temperatura de reacción (usualmente cada 20 °C).

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

El fundamento de la separación cromatográfica gaseosa es la diferente velocidad de difusión de los distintos compuestos a través de la columna cromatográfica. Por ello, cada producto analizado sale de la/s columna/s en un tiempo determinado, que se denomina tiempo de retención. El tiempo de retención es específico para cada compuesto químico de nuestra mezcla (para unas condiciones de análisis determinadas). Así, mediante el empleo de patrones podemos identificar cada uno de los compuestos de nuestra mezcla en función del tiempo de retención. Una vez que el compuesto ha atravesado la columna, entra en el TCD donde es detectado por diferencia de conductividad térmica, emitiendo una señal que es proporcional a la cantidad de dicho componente en la muestra. Esta señal la recoge un integrador que la digitaliza en la pantalla de un ordenador (conectado en línea) donde se representa un pico para cada producto detectado a un tiempo de retención determinado. En la figura 2.2 se muestra un cromatograma representativo de un análisis, en el cual se pueden ver identificados todos los reactivos y productos de la reacción.

Para relacionar la concentración de un componente en la muestra analizada con el área bajo su correspondiente, se necesita un factor de corrección o factor de respuesta

$$C_i = A_i/F_i$$

donde, C_i es la concentración del compuesto i , A_i es el área bajo el pico cromatográfico correspondiente al compuesto i y F_i es el factor de respuesta absoluto del compuesto i .

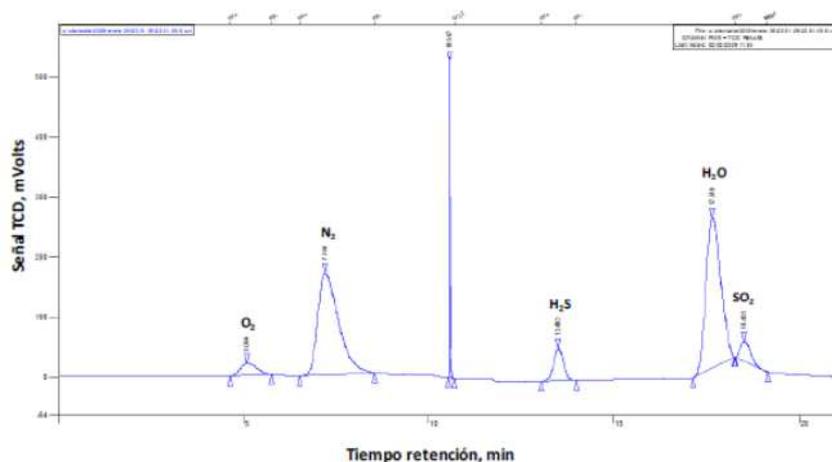


Figura 2.2 Cromatograma representativo de un análisis de los reactivos y productos en el canal del detector TCD

Los factores de respuesta son diferentes para cada especie o compuesto, y dependen del detector utilizado. Sin embargo, son prácticamente independientes del caudal y tipo de gas portador, de la temperatura, de la presión y de la concentración del compuesto. En el caso del detector de conductividad térmica (TCD) existen tablas tabuladas de factores de respuesta para diversos compuestos. En este estudio los factores de respuesta de cada compuesto se han determinado experimentalmente, comprobando que existen mínimas diferencias con los factores tabulados.

2.4.2 Cálculos y parámetros descriptores de las propiedades catalíticas

La conversión de un compuesto j (X_j), se define como el número de moles del compuesto j que han reaccionado, por cada mol de dicho compuesto presente inicialmente. Así, la conversión de sulfuro de hidrógeno se ha calculado utilizando la expresión

$$X_{H_2S} = \frac{[H_2S]_{alim} - [H_2S]_{análisis}}{[H_2S]_{alim}} \times 100 = \frac{\left(\frac{A_i}{F_i}\right)_{alim} - \left(\frac{A_i}{F_i}\right)_{análisis}}{\left(\frac{A_i}{F_i}\right)_{alim}} \times 100$$

donde, X_{H_2S} denota la conversión de H_2S , $[H_2S]$ representa la concentración molar de H_2S en una corriente de alimentación en ausencia de conversión catalítica (alim) y en una corriente de alimentación durante el experimento catalítico (análisis), A_i corresponde al área debajo del pico cromatográfico de H_2S y F_i corresponde al factor de respuesta calculado experimentalmente para el H_2S .

La selectividad a un producto i respecto del reactivo j (S_{ij}), se define como la proporción de reactivo j reaccionado que se ha convertido en el producto i . Así, la selectividad a azufre se ha calculado utilizando la expresión,

$$S_S = \frac{\text{moles S formados}}{\text{moles } H_2S \text{ reaccionados}} \times 100 = \frac{\text{moles S formados}}{\text{moles S} + \text{moles } SO_2} \times 100$$

El rendimiento a un producto i respecto del reactivo j , se define como la proporción inicial del reactivo j que se ha convertido en el producto i . Puede calcularse multiplicando la conversión del reactivo j por la selectividad al producto i respecto al reactivo j . Así, el rendimiento a azufre se ha calculado utilizando la expresión

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

Otro concepto importante es el tiempo de contacto (W/F), que nos da idea del tiempo que tarda el reactivo en atravesar el lecho catalítico. En este estudio el tiempo de contacto se ha definido como el cociente entre la masa del catalizador (en gramos) y el caudal molar de sulfuro de hidrógeno en la mezcla reactante (en moles h^{-1}).

Estudio de la oxidación parcial de H₂S con bronce de óxidos metálicos como catalizadores

3.1 Estudio de la influencia de distintos precursores de tungsteno y vanadio en los catalizadores

En este apartado se pretende estudiar la influencia de los distintos reactivos de tungsteno y/o vanadio utilizados en la síntesis hidrotérmica como precursores de los óxidos mixtos. Se estudiaron tanto la posible formación de la fase hexagonal como posibles diferencias en los resultados catalíticos (actividad y selectividad de estos materiales en la oxidación parcial de sulfuro de hidrógeno a azufre elemental).

Como se ha descrito anteriormente, la síntesis generalizada se realiza con metatungstato amónico y sulfato de vanadilo. En este apartado se estudiaron posibles cambios de estos materiales al sustituir el metatungstato amónico por paratungstato amónico y el sulfato de vanadilo por metavanadato amónico. También se ha estudiado la adición de ácido oxálico en un material preparado con metavanadato amónico. Esta adición facilita la reducción de algunas de las especies de vanadio.

Los catalizadores estudiados fueron VW_{0.2}-600-A, VW_{0.2}-600-B, VW_{0.2}-600-C y VW_{0.2}-600-D según la tabla de la sección 2.2.

3.1.1 Caracterización fisicoquímica de los materiales

Como se menciona con anterioridad, la síntesis de estos materiales se llevó a cabo por el método hidrotérmico siguiendo el procedimiento descrito en la sección 2.2. En la tabla siguiente se resumen las principales características

Tabla 3.1 Características generales de los materiales

^b Catalizador	Relación atómica W/V		S _{BET} (m ² /g)
	Gel de síntesis	^a Catalizador	
WV _{0.2} -600-A	1/0.20	1/0.15	13.0
WV _{0.2} -600-B	1/0.20	1/0.16	35.5
WV _{0.2} -600-C	1/0.20	-	3.79
WV _{0.2} -600-D	1/0.20	1/0.19	8.7

^a Resultado de análisis químico por EDS del material

^b De acuerdo con la tabla 2.1:

- A: No modificación del método generalizado
- B: Uso de parawolframato amónico en vez de metawolframato amónico
- C: Uso de metavanadato amónico en vez de sulfato de vanadilo
- D: Uso de metavanadato amónico en vez de sulfato de vanadilo y adición de ácido oxálico

La cantidad final de vanadio incorporado en las muestras es inferior a la empleada en el gel de síntesis no observándose grandes diferencias al cambiar de reactivos. Por otro lado, el catalizador que utiliza como precursor el reactivo parawolframato amónico (WV_{0.2}-600-B) presenta un área superficial significativamente mayor al resto.

Los resultados del análisis termogravimétrico de las muestras antes de ser calcinadas se pueden observar en la figura 3.1. En todos los casos se encuentran claramente tres cambios de peso, muy similar a lo obtenido por varios autores en la síntesis de materiales similares de wolframio [51, 53, 54].

El primero se da a temperaturas inferiores a 200 °C donde se observa la pérdida entre un 1.4 y 4% en masa, debido a la eliminación de agua. En el intervalo de temperaturas entre 300 y 450 °C se observa una pérdida entre 2-3% debido a la eliminación de cationes amonio (los cuales se encuentran en los canales hexagonales de los materiales). Por último se encuentra un aumento de peso alrededor de 560 °C, lo que sugiere que estas muestras se oxidan a esta temperatura y, por tanto, el V puede estar en un estado de oxidación menor de +5.

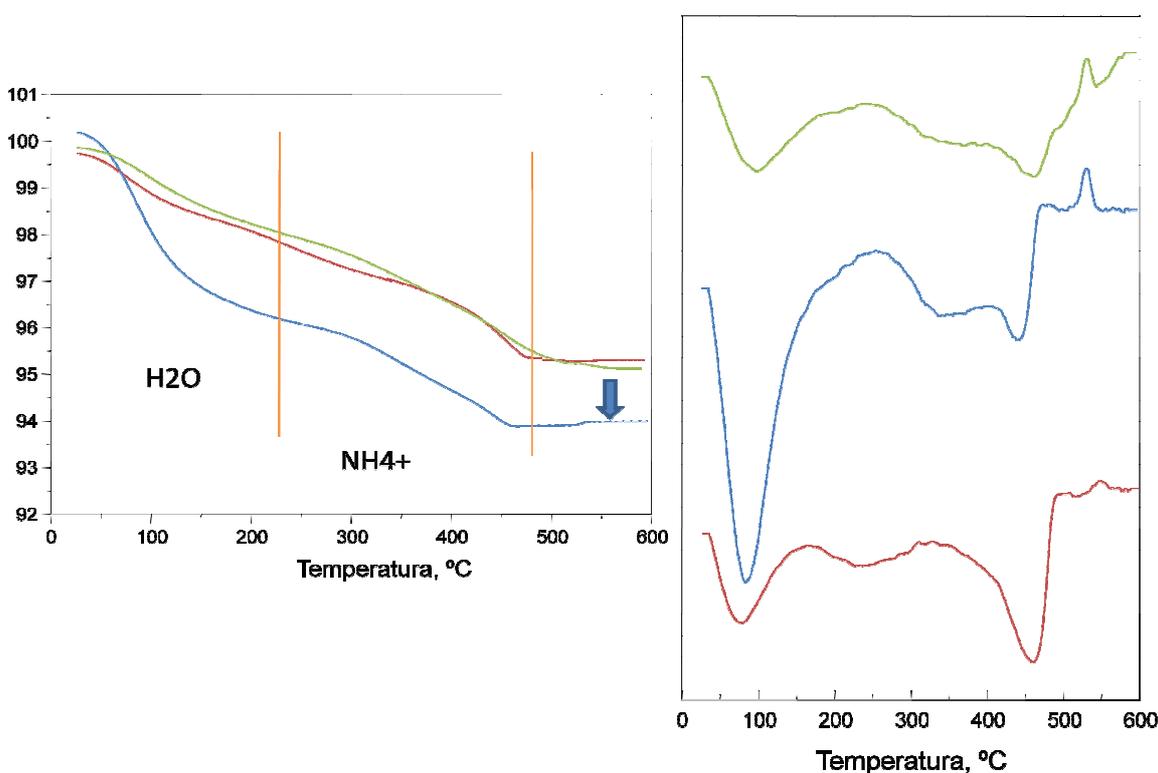


Figura 3.1 Resultados de TG (izquierda) y DTG (derecha) de los catalizadores sin activar WV_{0.2}-A (●), WV_{0.2}-B (●) y WV_{0.2}-D (●)

En la figura 3.3 se pueden observar los difractogramas de las muestras activadas con N₂ a 600 °C. Según distintos estudios tanto de las muestras activadas como las no activadas deberían ser muy similares evidenciando que no existe transformación de la fase cristalina al tratarlos a elevadas temperaturas sugiriendo también una relativa estabilidad térmica del material. Sin embargo, esto no sucede con todos los materiales.

Por otro lado, los picos de difracción en los difractogramas de los materiales WV_{0.2}-600-A, WV_{0.2}-600-B y WV_{0.2}-600-D (figura 3.3), pueden ser indexados de

acuerdo con los resultados publicados anteriormente para la estructura hexagonal WO_3 (JCPDS: 33-1387).

Sin embargo los picos de difracción del material $\text{WV}_{0.2}\text{-600-D}$ corresponde al WO_3 monoclinico (JCPDS: 43-1035). Esta estructura proviene del colapso de la fase hexagonal derivado de la eliminación de los cationes amonio que se encuentran en los canales previo a su activación con nitrógeno a alta temperatura (las fases del material activado y no activado no son iguales). Este fenómeno se puede observar en la siguiente figura 3.2.

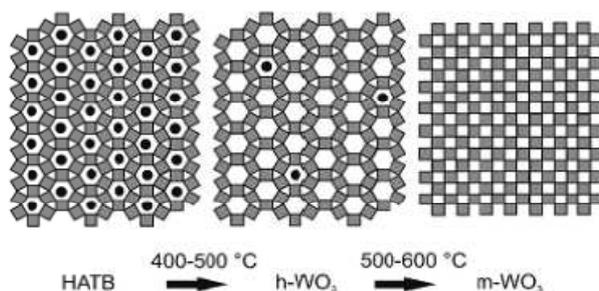


Figura 3.2 Transformación de fases entre el HATB, h-WO_3 y el m-WO_3 [51].

En distintos estudios [51, 52] se ha demostrado que la incorporación de vanadio estabiliza la fase hexagonal. En el resto de materiales analizados se ha podido comprobar que la estructura no colapsa después de que han sido activadas a 600°C . En los catalizadores $\text{WV}_{0.2}\text{-600-A}$ y $\text{WV}_{0.2}\text{-600-B}$ se utilizó sulfato de vanadilo mientras que en los catalizadores $\text{WV}_{0.2}\text{-600-C}$ y $\text{WV}_{0.2}\text{-600-D}$ se utilizó metavanadato amónico. Es por esto que se entiende que no es un problema del reactivo de vanadio utilizado para la sustitución isomórfica en la red. Sin embargo, el $\text{WV}_{0.2}\text{-600-D}$ no presenta WO_3 monoclinico debido a que la síntesis de este material se ha realizado adicionando ácido oxálico, lo que parece favorecer la reducción parcial de algunos de los W^{6+} a W^{5+} o de algunos V^{5+} a V^{4+} (usando sulfato de vanadilo), estabilizando la estructura hexagonal.

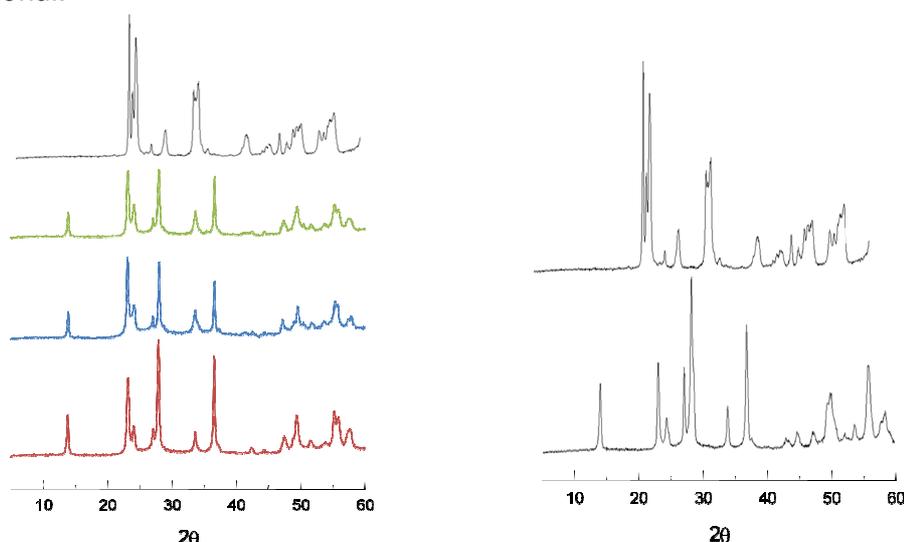


Figura 3.3 DRX de los materiales $\text{WV}_{0.2}\text{-600-A}$ (●), $\text{WV}_{0.2}\text{-600-B}$ (●), $\text{WV}_{0.2}\text{-600-C}$ (●) y $\text{WV}_{0.2}\text{-600-D}$ (●) activados con N_2 (izquierda). DRX de $\text{WV}_{0.2}\text{-600-D}$ con (arriba) y sin (abajo) activación (derecha).

La morfología de los materiales se ha estudiado mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). En la figura 3.4 se muestran algunas de las micrografías de los materiales. En todas ellas se observan muestras bastante homogéneas. En todos los casos se observa la presencia de agregados compuestos por cristales con forma de agujas.

Con un analizador EDS acoplado al microscopio SEM se obtuvieron las composiciones químicas de los cristales mostrados en las micrografías de la figura 3.4. Los resultados de EDS obtenidos para estos materiales se presentan en la tabla 3.1.

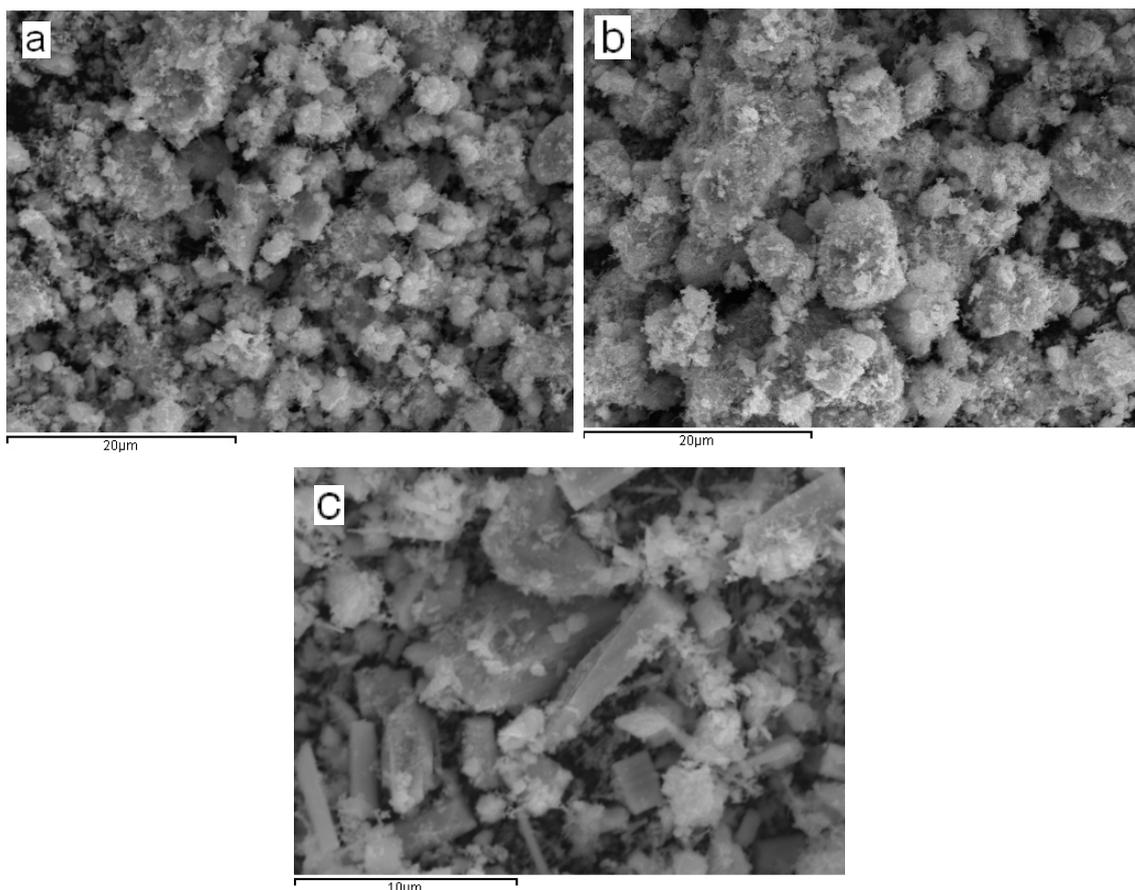


Figura 3.4 Imágenes SEM de los catalizadores (a) $WV_{0.2}$ -600-B (b) $WV_{0.2}$ -600-A (c) $WV_{0.2}$ -600-D

La figura 3.5 muestra los espectros IR de las muestras $WV_{0.2}$ -600-A, $WV_{0.2}$ -600-B, y $WV_{0.2}$ -600-D activadas térmicamente. La banda que se puede observar a 830 cm^{-1} es característica del modo de tensión de enlace W-O-W, mientras que la banda a 573 cm^{-1} es característica de la vibración del enlace W-O-V.

Se puede observar en los espectros que no se encuentra ninguna banda a 1410 cm^{-1} , la cuál es característica del enlace N-H de iones amonio por lo que confirma que estos fueron eliminados de los canales hexagonales de la estructura cuando fueron activados térmicamente [51, 54].

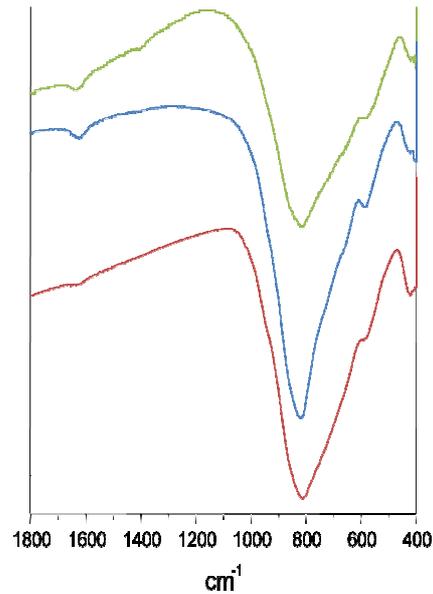


Figura 3.5 Espectros IR de los óxidos mixtos WV_{0.2}-600-A (●), WV_{0.2}-600-B (●) y WV_{0.2}-600-D (●) activados con N₂

Por último, en la figura 3.6 se muestran los espectros de DR-UV-vis de los catalizadores activados con N₂. En todos los casos, los espectros muestran una primera banda de absorción en la región ultravioleta, a una longitud de onda de 400 nm. Esta absorción puede estar asociada tanto al W⁺⁶ (250-400 nm) [55] como al V⁺⁵ (250-450 nm) [56].

También se observan bandas a 580 y 650 nm, las cuales se deben a las transiciones d-d de los iones vanadilo (VO⁺²) [56]. Sin embargo estas bandas pueden también deberse a los iones W⁺⁵ [57].

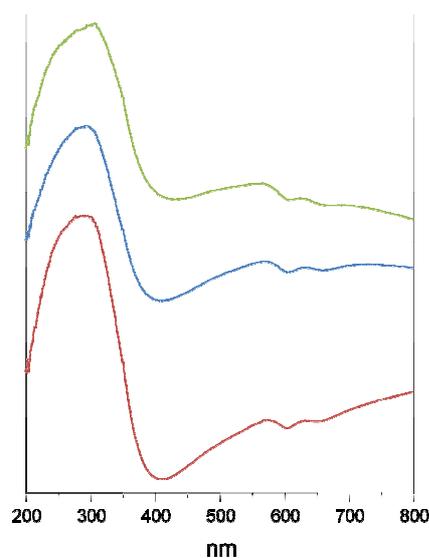


Figura 3.6 Espectros DR-UV-vis de WV_{0.2}-600-A (●), WV_{0.2}-600-B (●) y WV_{0.2}-600-D (●) activados con N₂

3.1.2 Oxidación selectiva de sulfuro de hidrógeno

En la tabla 3.2 se presentan comparativamente los resultados catalíticos obtenidos durante la oxidación de sulfuro de hidrógeno a diferentes temperaturas sobre los catalizadores WV_{0.2}-600-A, WV_{0.2}-600-B, WV_{0.2}-600-C y WV_{0.2}-600-D.

El principal producto de reacción obtenido en todos los casos, es el producto de oxidación parcial, es decir, el azufre elemental. Sin embargo, al aumentar la temperatura (mayor de 200 °C) de la reacción comienza a formarse dióxido de azufre (SO₂)

Tabla 3.2 Resultados catalíticos de la oxidación de H₂S

Catalizador	Parámetro (%)	Temperatura de reacción (°C)					
		160	180	200	220	240	260
WV _{0.2} -600-A	Conversión H ₂ S	31	57	80	87	93	97
	Selectividad S	100	100	100	90	81	73
WV _{0.2} -600-B	Conversión H ₂ S	37	68	87	92	94	95
	Selectividad S	100	100	87	82	73	70
WV _{0.2} -600-C	Conversión H ₂ S	29	47	63	68	70	72
	Selectividad S	100	100	100	100	83	80
WV _{0.2} -600-D	Conversión H ₂ S	18	35	52	68	78	86
	Selectividad S	100	100	100	88	85	80

Aunque al trabajar a temperaturas inferiores se obtenga una selectividad de azufre al 100%, la conversión a estas temperaturas no es suficientemente alta como para trabajar bajo estas condiciones a escala industrial ya que sería ineficiente.

En la figura 3.7 se puede observar el comportamiento de la conversión y la selectividad a distintas temperaturas de operación. Los catalizadores WV_{0.2}-600-A y WV_{0.2}-600-B tienen un comportamiento similar y son los que presentan mejor conversión (incluso llegando a valores superiores del 95%). En ambos catalizadores el reactivo precursor del vanadio fue el sulfato de vanadilo.

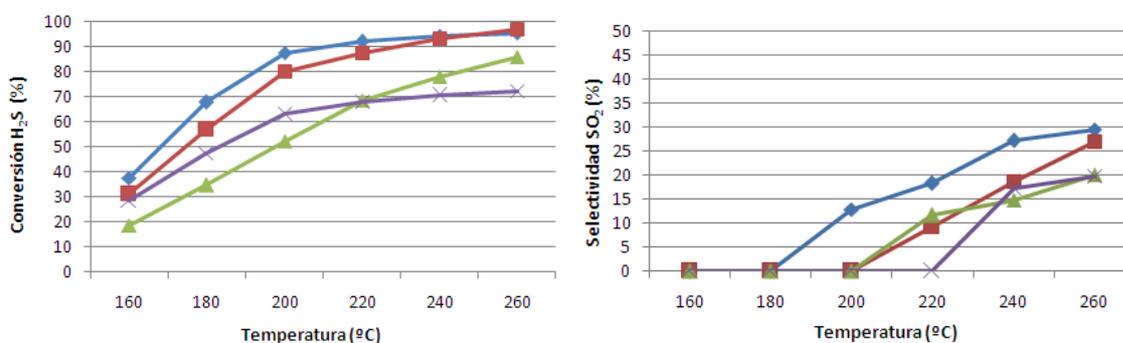


Figura 3.7 Variación de la conversión de H₂S (izquierda) y selectividad a SO₂ (derecha) en función de la temperatura para catalizadores WV_{0.2}-600-A (—◆—), WV_{0.2}-600-B (—■—) WV_{0.2}-600-C (—×—) y WV_{0.2}-600-D (—▲—) Reacción con 0.05 g de catalizador y relación H₂S/O₂ (1/1)

Por otro lado, los catalizadores WV_{0.2}-600-C y WV_{0.2}-600-D presentan una conversión considerablemente más baja. En ambos catalizadores el reactivo precursor del vanadio fue el metavanadato amónico. Cabe destacar que al catalizador que se le ha adicionado ácido oxálico presenta una mayor conversión a altas temperaturas. En este sentido parece que los catalizadores que contienen V⁺⁴ son más activos.

Con respecto a la selectividad de los materiales, ésta debe ser analizada al mismo nivel de conversión. Los catalizadores WV_{0.2}-600-C y WV_{0.2}-600-D presentan una alta selectividad a azufre elemental a altas temperaturas, sin embargo su porcentaje de conversión es relativamente bajo en comparación. Al hacer el análisis al mismo nivel de conversión (ver figura 3.8) se puede determinar que los catalizadores WV_{0.2}-600-A y WV_{0.2}-600-D presentan menos formación de SO₂

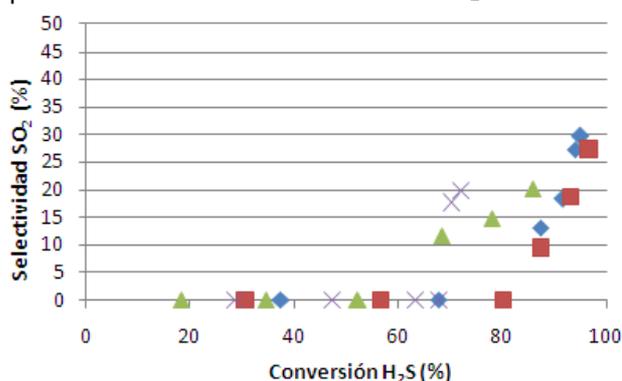


Figura 3.8 Variación de la selectividad de SO₂ en función de la conversión de H₂S para catalizadores WV_{0.2}-600-A (●), WV_{0.2}-600-B (■), WV_{0.2}-600-C (×) y WV_{0.2}-600-D (▲)

En estudios anteriores se ha demostrado que a medida que aumenta el contenido de vanadio V⁺⁴ en la superficie del material disminuye la formación de productos no deseados (SO₂) [52]. La figura 3.8 evidencia este fenómeno ya que los catalizadores WV_{0.2}-600-C y WV_{0.2}-600-D los cuáles fueron sintetizados a partir de metavanadato amónico (V⁺⁵) son los que presentan mayor selectividad a SO₂.

En conclusión los reactivos utilizados como precursores de vanadio en la síntesis hidrotermal de bronces de óxidos mixtos de vanadio y wolframio tienen influencia en la actividad y selectividad catalítica para la oxidación parcial de H₂S. Este comportamiento no se observó en los diferentes precursores de wolframio en los bronces (metatungstato amónico y paratungstato amónico), los cuales presentan resultados muy similares.

3.2 Estudio de la influencia del método de síntesis de los catalizadores

En el apartado anterior se observó la influencia de los reactivos utilizados para la preparación de catalizadores mediante el método de síntesis hidrotermal y se determinó cuáles de ellos eran más activos y selectivos en la oxidación parcial de H₂S. Con esta información se procedió a estudiar distintos métodos de síntesis (comparándolos con el hidrotermal) los cuales se describirán en este apartado.

Los catalizadores estudiados fueron $VW_{0.2-600-A}$, $VW_{0.2-600-E}$ y $VW_{0.2-600-F}$ los cuales corresponden a los métodos de síntesis hidrotérmal, reflujo y reducción en estado sólido, respectivamente, según la descripción detallada de la tabla 2.1

3.2.1 Caracterización fisicoquímica de los materiales

En la siguiente tabla se resumen las principales características de los materiales analizados en este estudio.

Tabla 3.3 Características generales de los materiales

^b Catalizador	Relación atómica W/V		S_{BET} (m ² /g)
	Gel de síntesis	^a Catalizador	
$WV_{0.2-600-A}$	1/0.20	1/0.15	13.0
$WV_{0.2-600-E}$	1/0.20	1/0.18	27.1
$WV_{0.2-470-F}$	1/0.20	1/0.22	5.5

^a Resultado de análisis químico por EDS del material

^b De acuerdo con la tabla 2.1:

A: No modificación del método generalizado

E: Reflujo de dos días a 175 °C

F: Reducción con una mezcla de H_2-N_2 a 400 °C durante 3 horas y posterior calcinación

La cantidad final de vanadio incorporado en las muestras es muy parecida en todos los casos a la empleada en el gel de síntesis. Por otro lado, el catalizador con el método de síntesis de reflujo presenta un área superficial significativamente mayor al resto.

Los resultados del análisis termogravimétrico de las muestras antes de ser calcinadas se pueden observar en la figura 3.9. El catalizador $WV_{0.2-E}$ presenta nuevamente los tres cambios de peso descritos en el estudio anterior (ver sección 3.1.1), sin embargo, el material $WV_{0.2-F}$ tiene una ligera pérdida de masa por eliminación de agua (0.91% comparada con el rango del estudio anterior de 1.4-4%) y presenta una ganancia en vez de pérdida en el rango de la eliminación de cationes amonio. Esto último se debe a que el tratamiento utilizado para su síntesis (3 horas a 400 °C) favoreció la previa eliminación de los cationes amonio.

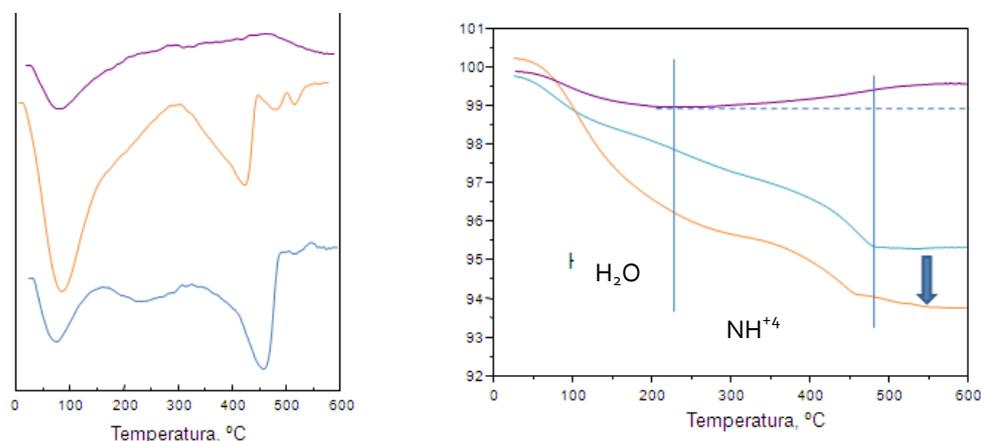


Figura 3.9 Resultados de TG (derecha) y DTG (izquierda) de los catalizadores sin calcinar $WV_{0.2-A}$ (●) $WV_{0.2-E}$ (○) y $WV_{0.2-F}$ (◐)

La figura 3.10 muestra los difractogramas de rayos X de las muestras activadas con N_2 . Cabe resaltar que el catalizador $WV_{0.2-470-F}$ se activó a una temperatura menor para intentar evitar que la estructura colapsara, tal y como se describió en el estudio anterior (sección 3.1.1), debido a que la metodología de síntesis (reducción en estado sólido) no garantizaba, de la misma forma que sus análogos, la estabilización de la estructura.

Sin embargo, a pesar de esto, se puede observar en la figura que los picos de difracción de los materiales $WV_{0.2-600-A}$ y $WV_{0.2-600-E}$, nuevamente pueden ser indexados para la estructura hexagonal WO_3 (JCPDS: 33-1387) mientras que el espectro de $WV_{0.2-470-F}$ presenta menos cristalinidad por presencia de elementos reducidos, aunque mantiene la misma fase.

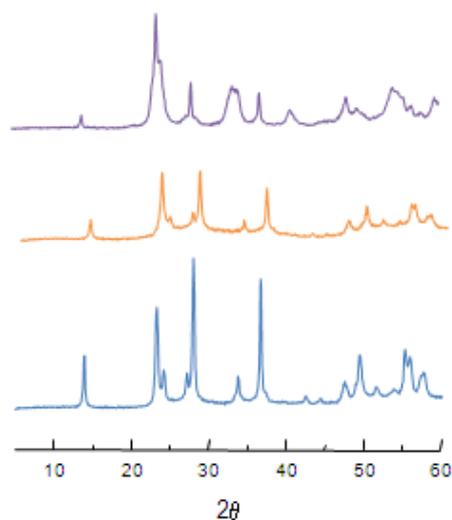


Figura 3.10 DRX de los catalizadores $WV_{0.2-600-A}$ (●) $WV_{0.2-600-E}$ (●) y $WV_{0.2-470-F}$ (●)

La morfología de los materiales nuevamente se ha estudiado mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). En la figura 3.11 se muestran algunas de las micrografías de los materiales, podemos ver como la morfología de los materiales que no han sido sintetizados por el método hidrotérmal presentan micrografía muy distinta a la observada anteriormente. En ambos casos se observan agregados de diferentes tamaños.

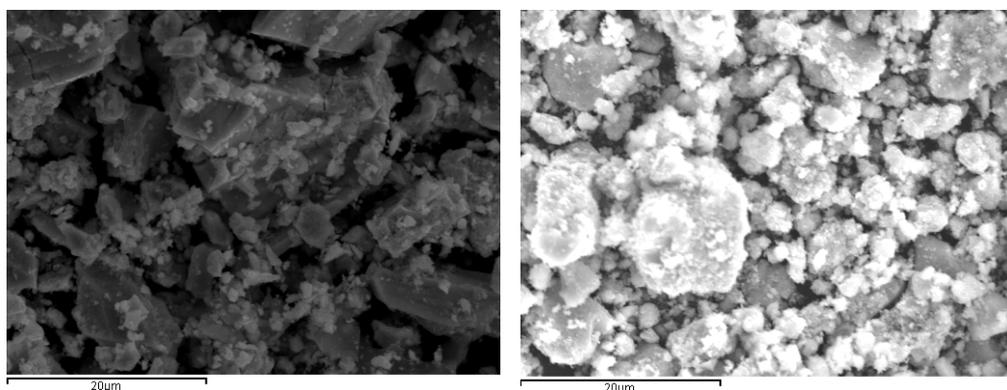


Figura 3.11 Imágenes SEM de los catalizadores $WV_{0.2-600-E}$ (derecha) y $WV_{0.2-470-F}$ (izquierda)

Con un analizador EDS acoplado al microscopio SEM se obtuvieron las composiciones químicas de los cristales mostrados en las micrografías de la figura 3.11. Los resultados de EDS obtenidos para estos materiales se presentan en la tabla 3.3.

La figura 3.12 muestra los espectros IR de las muestras $WV_{0.2-600-A}$, $WV_{0.2-600-E}$ y $WV_{0.2-470-F}$ activadas térmicamente. En todos se puede observar la banda a 830 cm^{-1} característica del modo de tensión de enlace W-O-W y la banda a 573 cm^{-1} característica de la vibración del enlace W-O-V.

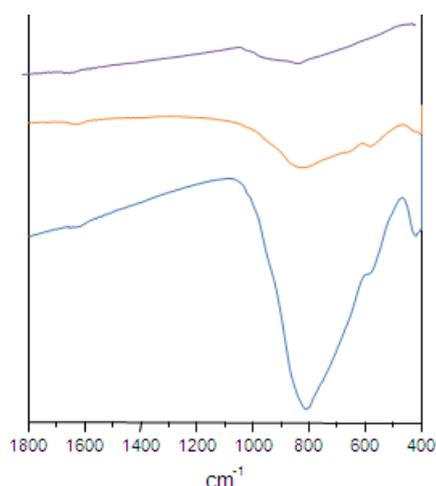


Figura 3.12 IR de los óxidos mixtos $WV_{0.2-600-A}$ (●) $WV_{0.2-600-E}$ (●) y $WV_{0.2-470-F}$ (●) activados con N_2

Por último, en la figura 3.13 se muestran los espectros de DR-UV-vis de los catalizadores activados con N_2 . En los catalizadores por síntesis hidrotérmal y reflujo, los espectros muestran una primera banda de absorción en la región ultravioleta, a una longitud de onda de 280 nm. Esta absorción puede estar asociada tanto al W^{+6} (250-400 nm) [55] como al V^{+5} (250-450 nm) [56]. Se puede observar que el material $WV_{0.2-470-F}$ tiene dos bandas desplazadas en dicha región.

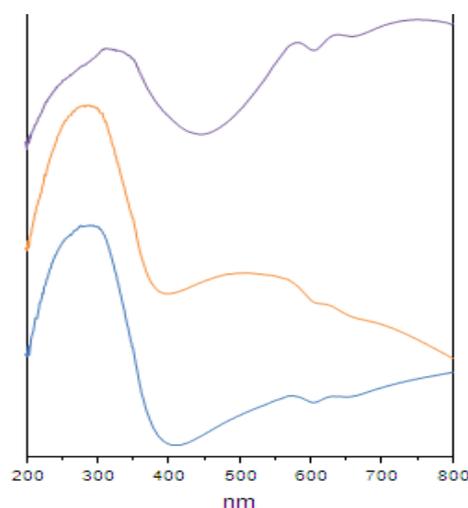


Figura 3.13 Espectros DR-UV-vis de los óxidos mixtos $WV_{0.2-600-A}$ (●) $WV_{0.2-600-E}$ (●) y $WV_{0.2-470-F}$ (●) activados con N_2

También se observan bandas a 580 y 650 nm, las cuales se deben a las transiciones d-d de los iones vanadilo (VO^{+2}) [56]. Por otro lado el catalizador $WV_{0.2-470-F}$ presenta bandas de adsorción en la región ultravioleta asociada a los iones W^{+5} en la región de 500-700 nm [57].

3.2.2 Oxidación selectiva de sulfuro de hidrógeno

En la siguiente tabla se presentan comparativamente los resultados catalíticos de los materiales $WV_{0.2-600-A}$, $WV_{0.2-600-E}$ y $WV_{0.2-470-F}$ obtenidos durante la oxidación de sulfuro de hidrógeno a diferentes temperaturas sobre los catalizadores.

La reacción sigue presentando la misma tendencia ya que al aumentar la temperatura (mayor de 200 °C) de la reacción comienza a formarse dióxido de azufre (SO_2) pero a menores temperaturas el producto principal es el azufre elemental.

Tabla 3.4 Resultados catalíticos de la oxidación de H_2S

Catalizador	Parámetro (%)	Temperatura de reacción (°C)					
		160	180	200	220	240	260
$WV_{0.2-600-A}$	Conversión H_2S	31	57	80	87	93	97
	Selectividad S	100	100	100	90	81	73
$WV_{0.2-600-E}$	Conversión H_2S	30	50	75	86	91	93
	Selectividad S	100	100	100	83	77	77
$WV_{0.2-470-F}$	Conversión H_2S	13	32	54	69	78	85
	Selectividad S	100	100	100	100	83	80

En la figura 3.14 se puede observar el comportamiento de la conversión a las distintas temperaturas de operación. Los catalizadores $WV_{0.2-600-A}$ y $WV_{0.2-600-E}$ tienen un comportamiento similar y son los que presentan mejor conversión. Por otro lado, el catalizador $WV_{0.2-470-F}$ presenta una conversión menor.

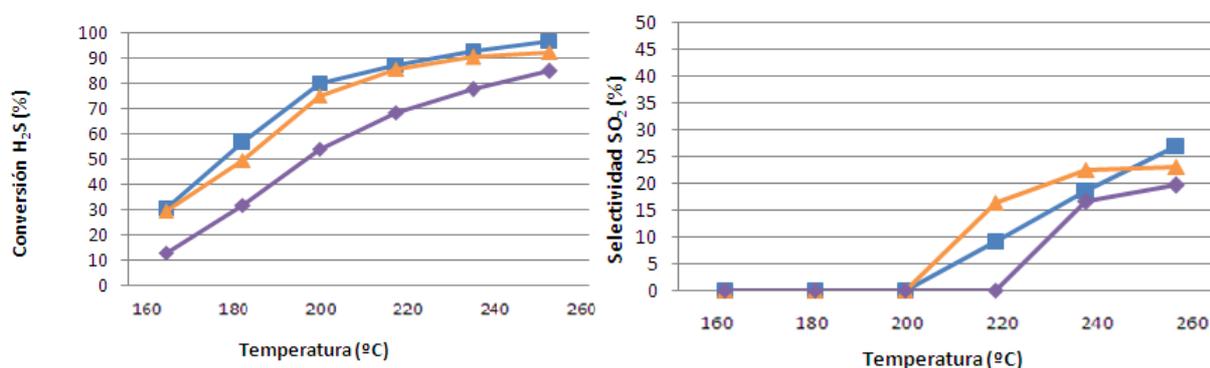


Figura 3.14 Variación de la conversión de H_2S (izquierda) y selectividad de SO_2 (derecha) en función de la temperatura para catalizadores $WV_{0.2-600-A}$ (■), $WV_{0.2-600-E}$ (▲) y $WV_{0.2-600-F}$ (◆)
Reacción con 0.05 g de catalizador y relación H_2S/O_2 (1/1)

Con respecto a la selectividad de los materiales analizada al mismo nivel de conversión, los catalizadores $WV_{0.2-600-A}$ y $WV_{0.2-600-E}$ son más selectivos a azufre elemental que $WV_{0.2-470-F}$ el cual tiende a formar SO_2 a menores conversiones (ver figura 3.15).

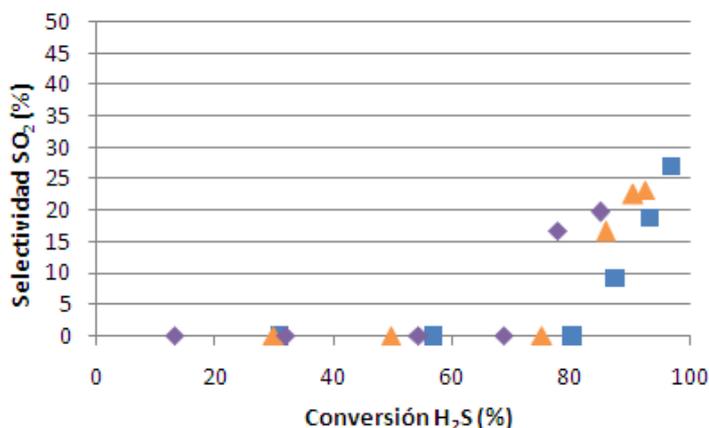


Figura 3.15 Variación de la selectividad de S en función de la conversión de H_2S para $WV_{0.2-600-A}$ (■), $WV_{0.2-600-E}$ (▲) y $WV_{0.2-600-F}$ (◆)

Por tanto, el método de síntesis utilizado en la preparación de los bronce de óxidos mixtos de vanadio y wolframio tienen influencia en la actividad y selectividad catalítica para la oxidación parcial de H_2S . Tanto empleando la síntesis hidrotérmica como mediante la utilización de reflujo, presentan resultados catalíticos similares. Sin embargo, el primero sigue siendo mejor catalizador y representa un menor coste energético para su obtención.

El método de síntesis mediante reducción en estado sólido presenta menos prestaciones catalíticas posiblemente debido a que su estructura es menos cristalina que los catalizadores estudiados para esta oxidación selectiva. Es posible que la actividad de este material este dada por la acidez del mismo.

Hasta ahora se ha determinado que los reactivos metawolframato amónico y sulfato de vanadilo como precursores de estos materiales en síntesis hidrotérmica es la mejor opción para esta reacción y servirán como base para los siguientes estudios de la investigación realizada.

3.3 Estudio de la influencia de la cantidad de vanadio en los materiales preparados mediante el método de síntesis hidrotérmica

El objetivo del presente estudio es confirmar el comportamiento catalítico del catalizador $WV_x-600-A$ en función de la cantidad de vanadio que se le incorpora al mismo.

Además, con la información que se ha obtenido de los dos estudios anteriores, se realizará un análisis que complementará los conocimientos que se han adquirido a través de investigaciones previas con respecto a la utilización de bronce de óxidos mixtos de wolframio y vanadio en la oxidación parcial de H_2S .

En investigaciones previas, este material se ha caracterizado y analizado en función de la cantidad de vanadio contenida por lo que a continuación se presentan algunas conclusiones importantes.

Una mayor cantidad de vanadio en el catalizador no modifica sustancialmente la estructura de los materiales, sin embargo, tienen algunas características que vale la pena resaltar. Al aumentar la cantidad de vanadio en el catalizador existe un aumento del área superficial y decrece su cristalinidad así como su cantidad de centros ácidos. Morfológicamente todos presentan una estructura similar exceptuando el catalizador sin vanadio que presenta morfología irregular formando agregados [51].

3.3.1 Oxidación selectiva de sulfuro de hidrógeno

En la tabla 3.5 se presentan comparativamente los resultados catalíticos obtenidos durante la oxidación de sulfuro de hidrógeno a diferentes temperaturas sobre los catalizadores WV_{0-450} , $WV_{0.2-600-A}$, $WV_{0.3-600-A}$, $WV_{0.4-600-A}$, $WV_{0.5-600-A}$.

De igual forma que en el estudio pasado el principal producto de reacción obtenido es, el azufre elemental aunque nuevamente a temperaturas mayores de 200 ° comienza a formarse dióxido de azufre (SO_2) exceptuando el catalizador sin vanadio

Tabla 3.5 Resultados catalíticos de la oxidación de H_2S

Muestra	Parámetro (%)	Temperatura de reacción (°C)					
		160	180	200	220	240	260
WV_{0-450}	Conversión H_2S	9	12	18	29	43	51
	Selectividad S	100	100	100	100	100	100
$WV_{0.2-600-A}$	Conversión H_2S	31	57	80	87	93	97
	Selectividad S	100	100	100	90	81	73
$WV_{0.3-600-A}$	Conversión H_2S	38	66	85	90	90	96
	Selectividad S	100	100	100	80	83	74
$WV_{0.4-600-A}$	Conversión H_2S	34	57	77	81	85	92
	Selectividad S	100	100	100	84	78	72
$WV_{0.5-600-A}$	Conversión H_2S	36	57	79	88	92	95
	Selectividad S	100	100	100	80	79	69

Por otro lado, cabe destacar que la muestra sin vanadio ha sido calcinada a una temperatura inferior ($450^\circ C$) para obtener un material relativamente puro. Como se describió en la sección 3.2 el $h-WO_3$ es una fase metaestable, en la cual los cationes amonio que se encuentran en los canales hexagonales estabilizan la estructura, mientras que cuando estos son eliminados completamente la estructura colapsa formándose el óxido de wolframio monoclinico

Señalar también que el material sin vanadio, con estructura hexagonal, no se puede sintetizar directamente con una disolución de metawolframato amónico por vía hidrotermal ya que necesita la presencia de un reductor. En este sentido se ha

sintetizado incorporando ácido oxálico en el gel de síntesis, lo que parece favorecer la reducción parcial de algunos de los W^{6+} a W^{5+} , estabilizando la estructura hexagonal.

En la figura 3.16 se puede observar el comportamiento de la conversión y selectividad a las distintas temperaturas de operación. Todos los catalizadores, independientemente del contenido de vanadio, presentan un comportamiento muy similar exceptuando el catalizador sin vanadio que presenta conversiones muy bajas. Esta ligera conversión se debe a la presencia de centros ácidos que presenta el material [51].

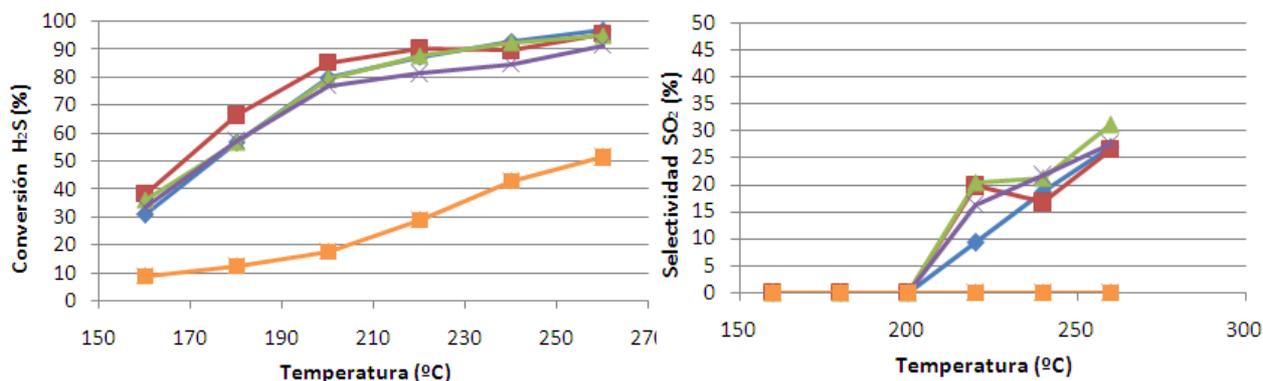


Figura 3.16 Variación de la conversión de H_2S (izquierda) y selectividad de SO_2 (derecha) en función de la temperatura para catalizadores $WV_{0-450-A}$ (■), $WV_{0.2-600-A}$ (◆), $WV_{0.3-600-A}$ (■), $WV_{0.4-600-A}$ (×), $WV_{0.5-600-A}$ (▲) Reacción con 0.05 g de catalizador y relación H_2S/O_2 (1/1)

De la misma forma, en la figura 3.17, no se observan cambios significativos en la selectividad hacia el subproducto (SO_2) en función del contenido de vanadio. Se puede apreciar que independientemente de que se aumente el contenido de vanadio, este no afecta las propiedades catalíticas del material [51].

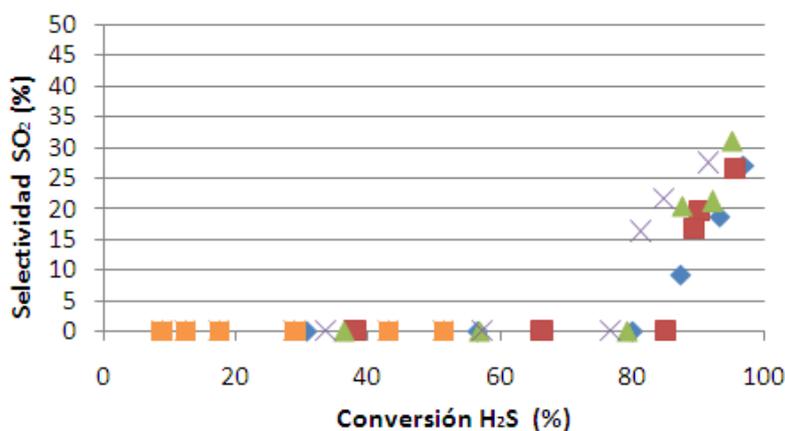


Figura 3.17 Variación de la selectividad a SO_2 en función de la conversión de H_2S para catalizadores $WV_{0-450-A}$ (■), $WV_{0.2-600-A}$ (◆), $WV_{0.3-600-A}$ (■), $WV_{0.4-600-A}$ (×), $WV_{0.5-600-A}$ (▲)

Optimizando el diseño es recomendable utilizar la menor cantidad de vanadio presentada en el estudio (0.2). Se obtienen resultados satisfactorios en la oxidación selectiva de H₂S que no son dependientes de la cantidad de vanadio incorporado, sin embargo, si de la presencia del mismo.

Hasta el momento, el material que ha conseguido un mejor comportamiento catalítico en los estudios anteriores es el WV_{0.2}-600-A (su caracterización puede verse en las secciones 3.1 y 3.2) por lo que a continuación se procederá a determinar si existe o no una mejoría en dicho comportamiento al aumentar la cantidad de catalizador en el lecho de reacción.

Como se mencionó anteriormente, los experimentos de oxidación parcial se llevaron a cabo con un lecho total (catalizador + SiC) de 0.2 gramos a fin de evitar problemas de difusión de gases y de sobrepresión en las líneas. En los estudios 3.1 y 3.2 se ha utilizado 0.05 gramos de catalizador y el resto de carburo de silicio para evaluar los resultados catalíticos.

Bajo un análisis preliminar cabría esperar una mejora en el comportamiento catalítico de la reacción ya que se aumenta la cantidad de centros disponibles en donde se lleva a cabo la reacción. Sin embargo, esta mejoría debe ser lo suficiente para equiparar los gastos implícitos en el uso de más material y así optimizar la operación en función de lograr la mayor selectividad a azufre, con conversiones muy altas y a la menor temperatura posible.

En la tabla 3.5 se presentan comparativamente los resultados catalíticos obtenidos durante la oxidación de sulfuro de hidrógeno a diferentes temperaturas sobre el catalizador WV_{0.2}-600-A utilizando diferentes cantidades de catalizador en el lecho de reacción.

Tabla 3.6 Resultados catalíticos de la oxidación de H₂S en el catalizador WV_{0.2}-600-A

Cantidad de catalizador	Parámetro (%)	Temperatura de reacción (°C)					
		160	180	200	220	240	260
25 mg	Conversión H ₂ S	23	48	56	63	73	79
	Selectividad S	100	100	100	100	84	80
50 mg	Conversión H ₂ S	31	57	80	87	93	97
	Selectividad S	100	100	100	90	81	73
100 mg	Conversión H ₂ S	39	65	89	93	97	-
	Selectividad S	100	100	100	81	77	-

En la figura 3.18 se puede observar el comportamiento de la conversión y la selectividad a las distintas temperaturas de operación. Cuando se utilizan 25 mg de catalizador la conversión es muy baja. Al aumentar la cantidad a 50 mg de catalizador en el lecho aumenta significativamente la conversión, sin embargo, nuevamente cuando doblamos la cantidad de catalizador (ahora 100 mg) no se observa una mejora significativa y prácticamente ambas curvas convergen.

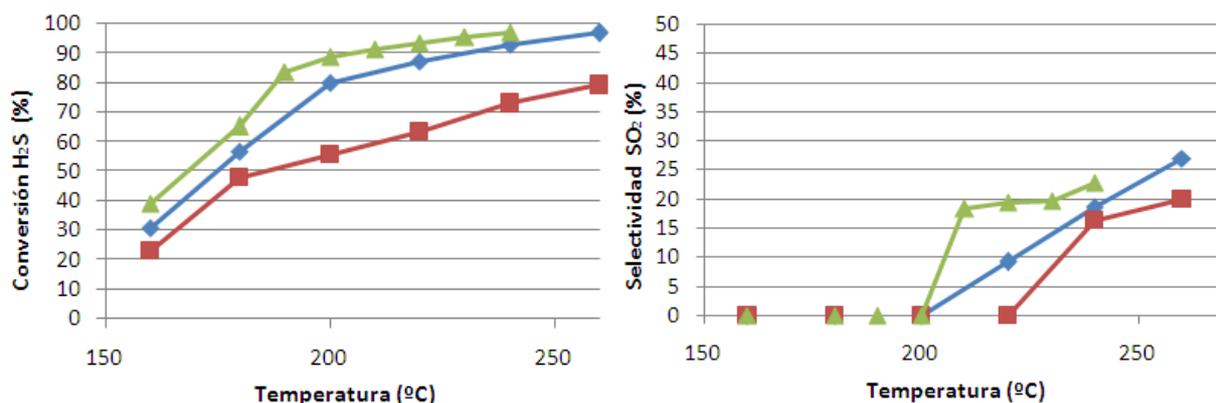


Figura 3.18 Variación de la conversión de H₂S (izquierda) y selectividad de SO₂ (derecha) en función de la temperatura para el catalizador WV_{0.2}-600-A a diferentes cantidades en el lecho catalítico 25 mg (■), 50 mg (◆) y 100 mg (▲)

Con respecto a la selectividad del material en los distintos experimentos analizada al mismo nivel de conversión se puede observar (Figura 3.19) que con 25 mg de catalizador hacen falta centros activos para llevar a cabo la reacción por lo que a conversiones bajas comienza a generar SO₂. Por otro lado, utilizando 50 mg y 100 mg no parece haber una diferencia significativa entre ambos experimentos por lo que se concluye que a pesar de que sean necesarios una cantidad de centros activos para que se lleve a cabo la reacción óptimamente, existe un límite en el cuál el comportamiento catalítico se vuelve independiente de la cantidad utilizada.

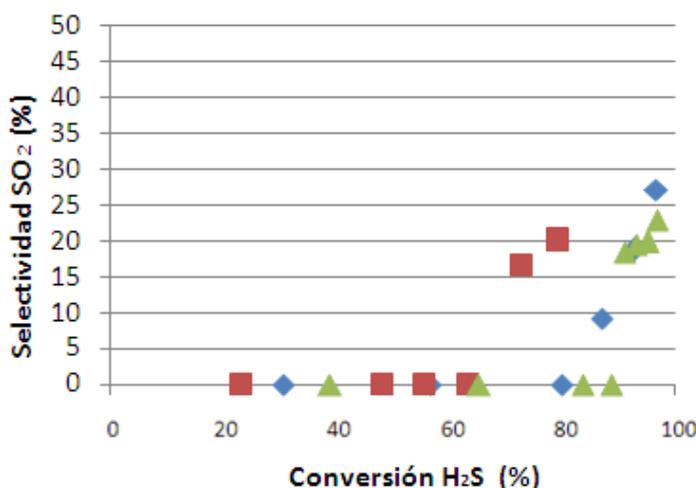


Figura 3.19 Variación de la selectividad a SO₂ en función de la conversión de H₂S para el catalizador _aWV_{0.2}-600 a diferentes cantidades en el lecho catalítico: 25 mg (■), 50 mg (◆) y 100 mg (▲)

Además, a pesar de lograr selectividades del 100% a azufre elemental a mayores conversiones (la formación de subproductos comienza a 93.34% de conversión) esto no se considera óptimo si se debe de utilizar el doble de catalizador ya que logramos obtener un comportamiento muy similar utilizando la mitad (50 mg).

3.5 Estudio de la influencia del método de incorporación de vanadio al catalizador

El objetivo del siguiente estudio es determinar si el método de incorporación de vanadio al catalizador tiene influencia en el comportamiento catalítico de los materiales en la reacción de oxidación parcial de sulfuro de hidrógeno a azufre elemental.

En los estudios anteriores se determinó que el catalizador WV_{0.2}-600-A es el que presenta mejor actividad catalítica. El método de incorporación de vanadio en este catalizador es en la propia síntesis hidrotermal por lo que este servirá de referencia para analizar y comparar con dos metodologías post-síntesis propuestas: impregnación e intercambio iónico.

Para estas dos metodologías se utilizó, como se indica en la sección 2.2, sulfato de vanadilo debido a que el estudio de la sección 3.1 concluye que es el mejor para la reacción de oxidación parcial de H₂S. Los tratamientos post-síntesis se realizaron en el catalizador WV₀-450-A también utilizado en el estudio de la sección 3.3.

Es importante recordar que la muestra sin vanadio ha sido calcinada a una temperatura inferior (450°C) para evitar el colapso de la estructura formando óxido de wolframio monoclinico y que el uso de ácido oxálico en el gel de síntesis fue necesario para estabilizar la estructura hexagonal (Ver sección 3.3 para mayor detalle).

Los catalizadores estudiados fueron VW_{0.2}-600-A, WV₀-450, VO⁺²/VW₀-450 y VO_x/VW₀-450 según la tabla de la sección 2.2.

3.5.1 Caracterización fisicoquímica de los materiales

Como se menciona con anterioridad, la síntesis de estos materiales se llevó a cabo por el método hidrotermal pero con distintas formas de incorporación del vanadio: en la síntesis o post-síntesis. En la tabla siguiente se resumen las principales características

Tabla 3.7 Características generales de los materiales

^b Catalizador	Relación atómica W/V
	^a Catalizador
VW _{0.2} -600-A	1/0.15
WV ₀ -450	1/0.00
VO ⁺² /VW ₀ -450	1/0.15
VO _x /VW ₀ -450	1/0.01

^a Resultado de análisis químico por EDS del material

^b Tabla 2.1:

VO⁺²/VW₀-450: Tratamiento post-síntesis de intercambio iónico

VO_x/VW₀-450: Tratamiento post-síntesis de impregnación

La cantidad de vanadio final, determinado por EDS, depende del método de tratamiento post-síntesis. En el caso del material modificado por intercambio iónico del WV₀-450, al que se le ha denominado VO⁺²/VW₀-450, presenta una cantidad de

vanadio incorporado similar al obtenido por el catalizador de síntesis hidrotermal (VW_{0.2}-600-A). Esto sugiere que, al menos, una parte del vanadio podría haberse incorporado a los canales hexagonales, o que justifica una mayor estabilidad térmica el catalizador.

Por otro lado el material obtenido por impregnación del WV₀-450, denominado VO_x/WV₀-450, con una disolución acuosa de sulfato de vanadilo, muestra una cantidad de vanadio muy inferior (W/V = 1/0.01) al catalizador VO⁺²/WV₀-450 (W/V = 1/0.15). Esto significa, que en el caso del catalizador tratado por impregnación, la mayor cantidad de vanadio incorporado está, bien en la superficie o bien de forma mínima en los canales.

Para el procedimiento de intercambio iónico se midió el pH y conductividad de la disolución en un intervalo de tiempo ya que a medida que existiera intercambio entre el material y el reactivo de vanadio, estos parámetros serían variables. Cuando estos valores se estabilizarán darían un parámetro de que todos los canales accesibles ya habían alojado los cationes. Este comportamiento se puede observar en la figura 3.20.

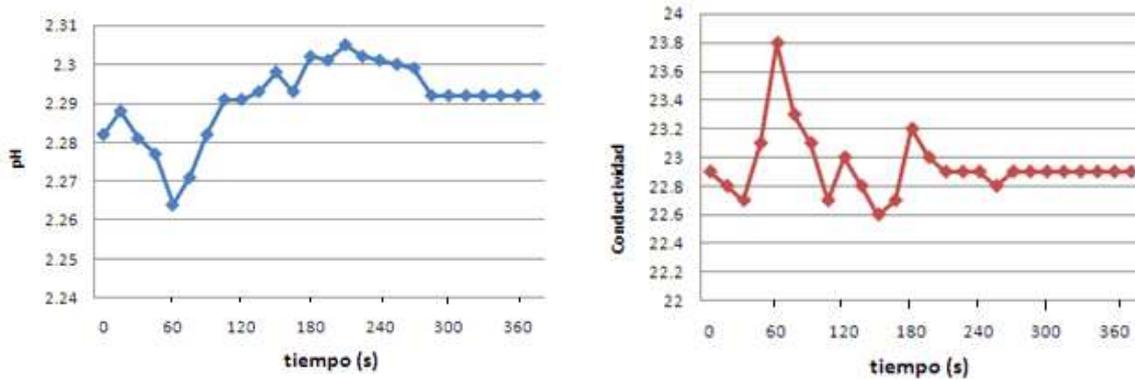


Figura 3.20 Variación de pH (izquierda) y conductividad (derecha) en función del tiempo

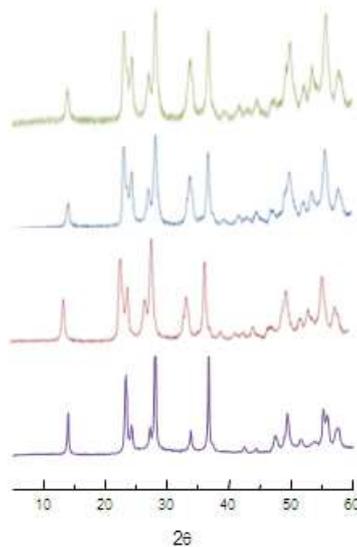


Figura 3.21 DRX de los materiales VW_{0.2}-600-A (●), WV₀-450 (●), VO⁺²/WV₀-450 (●) y VO_x/WV₀-450 (●) activados con N₂

Los picos de difracción de los difractogramas de los materiales $VW_{0.2}$ -600-A, WV_0 -450, VO^{+2}/VW_0 -450 y VO_x/VW_0 -450 (figura 3.21), pueden ser indexados de acuerdo con los resultados publicados anteriormente para la estructura hexagonal WO_3 (JCPDS: 33-1387) aunque los catalizadores provenientes de post-síntesis de intercambio iónico e impregnación tiene ligeras variaciones.

No se observa ninguna estructura correspondiente al WO_3 monoclinico (JCPDS: 43-1035) por lo que indica que ninguna estructura ha colapsado después de los tratamientos de activación con nitrógeno a alta temperatura.

La morfología de los materiales se ha estudiado mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). En la figura 3.22 se muestran algunas de las micrografías de los materiales. En todas ellas se observan muestras bastante homogéneas.

En el caso del catalizador cuyo tratamiento post-síntesis fue el intercambio iónico se observa la presencia de agregados compuestos por cristales con forma de agujas análogo a lo observado en la síntesis hidrotérmal de los materiales. Sin embargo, para el catalizador tratado mediante impregnación no se observa esta morfología sino los mismos agregados del material que no contiene vanadio además de unos pequeños depósitos presumiblemente del vanadio en la superficie.

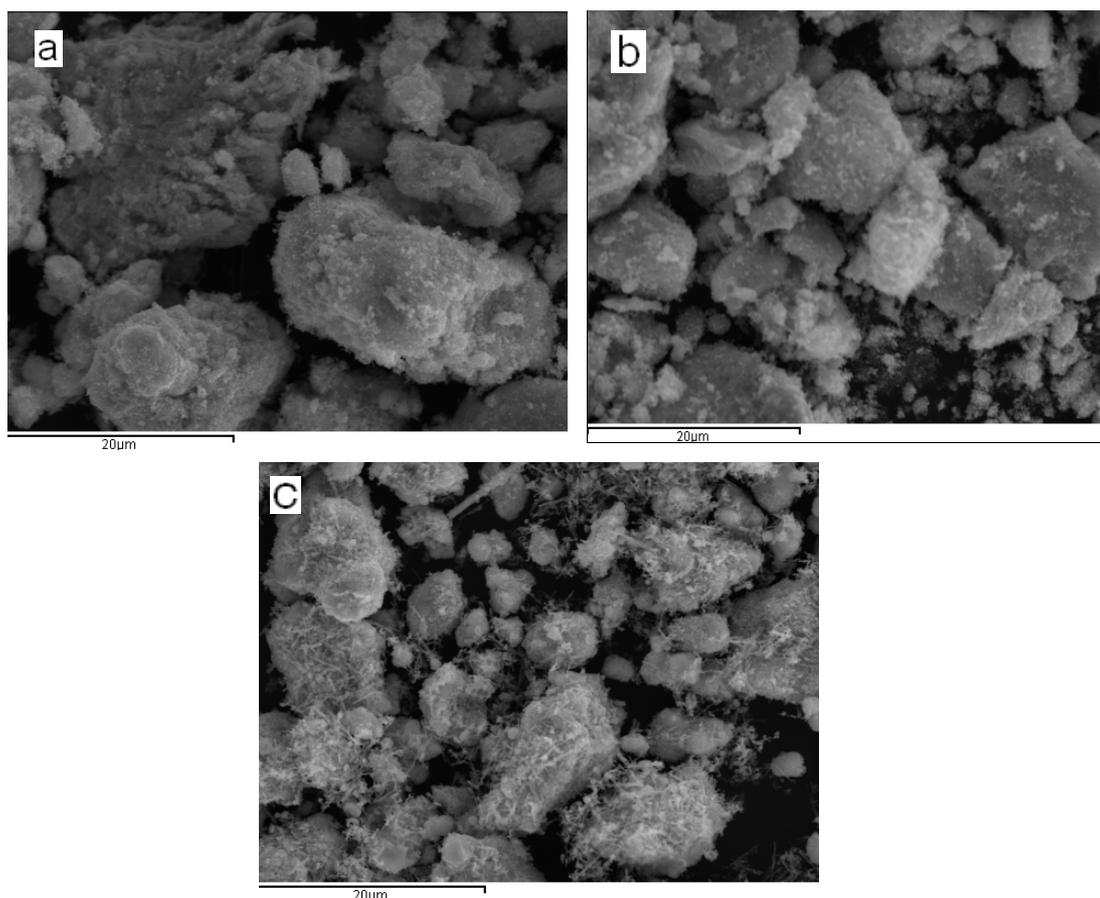


Figura 3.22 Imágenes SEM de los catalizadores $VW_{0.2}$ -600-A (a), VO^{+2}/VW_0 -450 (b) y VO_x/VW_0 -450 (c)

Con un analizador EDS acoplado al microscopio SEM se obtuvieron las composiciones químicas de los cristales mostrados en las micrografías de la figura 3.22 Los resultados de EDS obtenidos para estos materiales se presentan en la tabla 3.7.

3.5.1 Oxidación selectiva de sulfuro de hidrógeno

En la tabla 3.8 se presentan comparativamente los resultados catalíticos obtenidos durante la oxidación de sulfuro de hidrógeno a diferentes temperaturas sobre los catalizadores $VW_{0.2-600-A}$, WV_{0-450} , VO^{+2}/VW_{0-450} y VO_x/VW_{0-450} .

Tabla 3.8 Resultados catalíticos de la oxidación de H_2S

Catalizador	Parámetro (%)	Temperatura de reacción (°C)					
		160	180	200	220	240	260
$VW_{0.2-600-A}$	Conversión H_2S	9	12	19	29	43	51
	Selectividad S	100	100	100	100	100	100
WV_{0-450}	Conversión H_2S	31	57	80	87	93	97
	Selectividad S	100	100	100	90	81	73
VO^{+2}/VW_{0-450}	Conversión H_2S	39	59	73	81	85	87
	Selectividad S	100	100	100	84	83	76
VO_x/VW_{0-450}	Conversión H_2S	41	65	88	86	95	96
	Selectividad S	100	100	85	86	79	67

El producto principal de la reacción es el azufre elemental pero al aumentar la temperatura (mayor de 200 °C) comienza a formarse dióxido de azufre (SO_2).

En la figura 3.23 se puede observar el comportamiento de la conversión a las distintas temperaturas de operación. Como se pudo observar en el estudio 3.3 el catalizador que no contiene vanadio presenta conversiones muy bajas asociadas a la acidez del material.

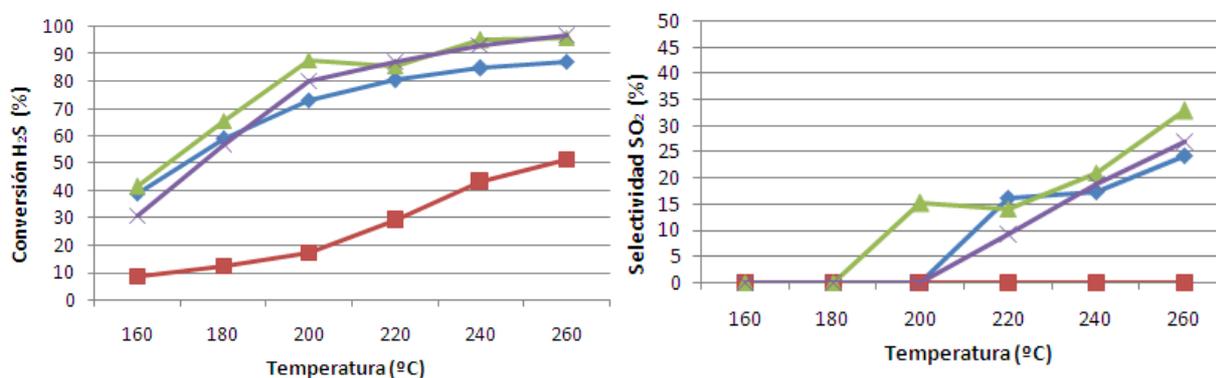


Figura 3.23 Variación de la conversión de H_2S (izquierda) y selectividad de SO_2 (derecha) en función de la temperatura para el catalizador $VW_{0.2-600-A}$ (×), WV_{0-450} (■), VO^{+2}/VW_{0-450} (◆) y VO_x/VW_{0-450} (▲) Reacción con 0.05 g de catalizador y relación H_2S/O_2 (1/1)

El catalizador al cuál se le realizó el tratamiento de impregnación post-síntesis ($\text{VO}_x/\text{VW}_0\text{-450}$) tiene un comportamiento muy parecido al material de síntesis hidrotermal. El otro material con tratamiento post-síntesis ($\text{VO}^{+2}/\text{VW}_0\text{-450}$) presenta una tendencia similar, aunque las conversiones obtenidas a mayores temperaturas de reacción son relativamente más bajas comparadas con los otros dos materiales. Por practicidad se concluye que los 3 catalizadores se comportan de la misma forma.

Nuevamente, analizando la selectividad a SO_2 al mismo nivel de conversión, se observa que el comportamiento del catalizador $\text{VO}_x/\text{VW}_0\text{-450}$ es igual al del catalizador sintetizado por vía hidrotermal lo que nos lleva a suponer que no solo la presencia del vanadio en el catalizador es vital para la oxidación parcial de H_2S sino que esta es independiente de si el vanadio se encuentra en la superficie del mismo o dentro de los canales. Sin embargo, es necesario más análisis de caracterización para cuantificar los átomos de vanadio accesibles.

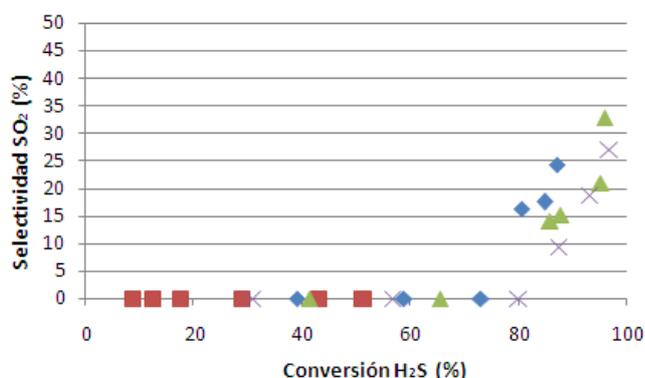


Figura 3.24 Variación de la selectividad a SO_2 en función de la conversión de H_2S para catalizadores $\text{VW}_{0.2}\text{-600-A}$ (X), $\text{WV}_0\text{-450}$ (■), $\text{VO}^{+2}/\text{VW}_0\text{-450}$ (◆) y $\text{VO}_x/\text{VW}_0\text{-450}$ (▲)

Por último, es recomendable realizar un análisis económico de las ventajas de operación que se pueden obtener con un material u otro y el costo de sintetizarlos ya que utilizar impregnación como metodología post-síntesis conlleva una mayor cantidad de pasos para preparar el catalizador, esto con el fin de seleccionar de forma óptima el más adecuado la reacción.

Con respecto al material que fue tratado mediante intercambio iónico se observa que a pesar de que su comportamiento es muy bueno, tiene una formación de subproducto SO_2 mayor a menores conversiones lo que lo hace menos selectivo para el proceso deseado. Esto sugiere que, probablemente, el tipo de vanadio incorporado en la superficie del catalizador es diferente al incorporado en la red.

- Los reactivos utilizados como precursores de vanadio y wolframio en la síntesis hidrotermal de bronce de óxidos mixtos de vanadio y wolframio tienen influencia en la actividad y selectividad catalítica para la oxidación parcial de H_2S . El reactivo que favorece la obtención de mejores resultados catalíticos es el sulfato de vanadilo en detrimento del metavanadato amónico. Sin embargo no se observan diferencias significativas en actividad catalítica cuando se utilizan diferentes precursores de wolframio.
- El método de síntesis utilizado para la obtención de estos materiales también influye en la actividad y selectividad catalítica para la oxidación parcial de H_2S . Tanto la síntesis hidrotermal como el empleo de reflujo conducen a la obtención de materiales con resultados catalíticos similares. Sin embargo, el primer método favorece la síntesis de catalizadores más activos. Por otro lado, el método de síntesis mediante reducción en estado sólido presenta un material con menores prestaciones catalíticas debido a que su estructura es menos cristalina que los catalizadores estudiados para esta reacción y puede tener elementos reducidos que disminuyan la cantidad de centros activos.
- Se puede apreciar que independientemente de que se aumente el contenido de vanadio en el gel de síntesis del catalizador, la cantidad de vanadio incorporado es similar. Esto explica que el contenido de vanadio en el gel de síntesis no afecta las propiedades catalíticas del material, demostrando así que existe una cantidad máxima de vanadio que puede incorporarse en la red cristalina.
- El vanadio también puede incorporarse mediante tratamientos post-síntesis. Este estudio indica que no sólo la presencia del vanadio en el catalizador es vital para la oxidación parcial de H_2S sino que el comportamiento es independiente de si el vanadio se encuentra en la superficie del mismo, dentro de los canales o en la red cristalina. En el primero es necesario una menor cantidad de vanadio para lograr un comportamiento catalítico óptimo debido a la mayor accesibilidad a los centros activos.
- Es recomendable realizar un análisis económico de las ventajas de operación que se pueden obtener con un material u otro y el costo de sintetizarlos.

- [1] Ley 38/1972, de 22 de Diciembre, de Protección del Ambiente Atmosférico, BOE 309 (1972)
- [2] J. A. Mendoza, M. T. Montañes, A. E. Palomares, *Ciencia y tecnología del medio ambiente*, Universitat Politècnica de València, **1998**.
- [3] Kyoto Protocol, URL: http://unfccc.int/kyoto_protocol/items/2830.php
- [4] Environmental Protection Agency, USA, URL: <http://www.epa.gov/iaq/voc.html>
- [5] A. Piéplu, O. Saur, J. C. Lavalley, O. Legendre, C. Nédez, *Catalysis Reviews: Science and Engineering* 40 (1998) 409
- [6] G. Busca, C. Pistarino, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* 16 (2003) 363.
- [7] A. Corma, A. E. Palomares, *Contaminación atmosférica y su control en polución y salud*, Rosa Campos de la Rosa, México, **1999**.
- [8] P. Arpentinier, F. Cavani, F. Trifirò, *The Technology of Catalytic Oxidations. Chemical, Catalytic and Engineering Aspects*, Technip, Paris, **2001**.
- [9] G. Centi, F. Cavani, F. Trifirò, *Selective Oxidation by Heterogeneous Catalysis*, Kluwer Academic/Plenum, New York, **2001**.
- [10] F. Ivars, Ph.D. thesis, Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC) 2010
- [11] R. K. Grasselli, J. D. Burrington, D. J. Buttrey, P. DeSanto, C. G. Lugmair, A. F. Volpe, T. Weingand, *Topics in Catalysis*; 23 (2003) 5.
- [12] J. M. López Nieto, *Topics in Catalysis* 41 (2006) 3.
- [13] E. V. Konshenko, A. V. Balaev, F. R. Ismagilov, S. I. Spivak, R. R. Safin, *Chemistry and Technology of Fuels and Oils* 37 (2001) 212.
- [14] M. Steijns, P. Mars, *Journal of Catalysis* 35 (1974) 11.
- [15] M. Steijns, P. Mars, *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* 16 (1977) 35.
- [16] I. Coskun, E. L. Tollefson, *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 58 (1980) 72.
- [17] A. K. Dalai, A. Majumdar, A. Chowdhury, E. L. Tollefson, *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 71 (1993) 75.

- [18] R. Sreeramamurthy, P. G. Menon, *Journal of Catalysis* 37 (1975) 287.
- [19] J. B. Hyne, *Oil & gas journal* 70 (1972) 64.
- [20] B. A. J. Latif, J. W. Smith, *Powder Technology* 27 (1980) 143.
- [21] T. J. Bandoz, *Journal of Colloid and Interface Science* 246 (2002) 1.
- [22] A. Bagreev, T. J. Bandoz, *Carbon* 39 (2001) 2303.
- [23] A. Bagreev, T. J. Bandoz, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 41 (2002) 672.
- [24] H. Li, Ph. D. thesis, University of Pittsburgh 2008.
- [25] J. Lee, J. Jun, N. K. Park, S. O. Ryu, T. J. Lee, *Korean Journal of Chemical Engineering* 22 (2005) 36.
- [26] J. H. Pi, D. H. Lee, J. D. Lee, J. Jun, N. K. Park, S. O. Ryu, T. J. Lee, *Korean Journal of Chemical Engineering* 21 (2004) 126.
- [27] M. Ziólek, Z. Dudzik, *Zeolites* 1 (1981) 117.
- [28] V. Marshneva, V. Mokrinskii, *Kinetics and Catalysis* 29 (1988) 989.
- [29] C. N. Satterfield, *Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice*, McGraw-Hill, New York, 1991.
- [30] M. D. Lee, W. S. Chen, H. P. Chiang, *Applied Catalysis A: General* 101 (1993) 269.
- [31] N. Ballarini, F. Cavani, C. Cortelli, S. Ligi, F. Pierelli, F. Trifirò, C. Fumagalli, G. Mazzoni, T. Monti, *Topics in Catalysis* 38 (2006) 147.
- [32] G. Mestl, *Topics in Catalysis* 38 (2006) 69.
- [33] M. A. Char, D. Patel, M. C. Kung, H. H. Kung, *Journal of Catalysis* 105 (1987) 483.
- [34] J. M. López Nieto, P. Botella, M. I. Vazquez, A. Dejoz, *Chemical Communications* (2002) 1906.
- [35] K. T. Li, M. Y. Huang, W. D. Cheng, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 35 (1996) 621.
- [36] K. T. Li, N. S. Shyu, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 36 (1997) 1480.

- [37] M. Y. Shin, D. W. Park, J. S. Chung, *Applied Catalysis B: Environmental* 30 (2001) 409.
- [38] M. Y. Shin, C. M. Nam, D. W. Park, J. S. Chung, *Applied Catalysis A: General* 211 (2001) 213.
- [39] M. Y. Shin, D. W. Park, J. S. Chung, *Catalysis Today* 63 (2000) 405.
- [40] M. Steijns, F. Derks, A. Verloop, P. Mars, *Journal of Catalysis* 42 (1976) 87.
- [41] T. K. Ghosh, E. L. Tollefson, *Energy Processing/Canada* 77 (1985) 16.
- [42] F. Wohler, *Annales de Chimie et de Physique* 29 (1825) 43.
- [43] T. Szalay, A. Ludanyi, B. A. Kiss, *Journal of Materials Science* 22 (1987) 3543.
- [44] L. Bartha, A. B. Kiss, T. Szalay, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 13 (1995) 77.
- [45] P. Kurzweil, *Sensors* 9 (2009) 4955.
- [46] P. G. Dickens, M. S. Whittingham, *Quarterly Reviews, Chemical Society* 22 (1968) 30.
- [47] R. J. D. Tilley, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 13 (1995) 93.
- [48] P. Labbe, "Tungsten Oxides, Tungsten bronzes and Tungsten Bronze-type Structures" *Key Engineering Materials* 68 (1992) 293.
- [49] A. Hussain, A. Ul Monir, M. M. Murshed, C. H. Rüscher, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 628 (2002) 416.
- [50] C. S. Griffith, V. Luca, *Chemistry of Materials* 16 (2004) 4992.
- [51] M.D. Soriano, Tesis Doctoral, Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC) 2011.
- [52] P. Botella, E. García-González, B. Solsona, E. Rodríguez-Castellón, J. M. González-Calbet, J. M. López Nieto, *Journal of Catalysis* 265 (2009) 43.
- [53] I. Szilágyi, J. Madarász, G. Pokol, F. Hange, G. Szalontai, K. Varga-Josepovits, A. Tóth, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 97 (2009) 11.
- [54] N. E. Fouad, A. K. H. Nohman, M. A. Mohamed, M. I. Zaki, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 56 (2000) 23.

- [55] P. G. Dickens, R. M. P. Quilliam, M. S. Whittingham, *Materials Research Bulletin* 3 (1968) 941.
- [56] T. Blasco, P. Concepcion, J. M. López Nieto, J. Pérez Pariente, *Journal of Catalysis* 152 (1995) 1.
- [57] V. R. Porter, W. B. White, R. Roy, *Journal of Solid State Chemistry* 4 (1972) 250.
- [58] M.D. Soriano, P. Concepción, P. Botella, J.M. López Nieto, *Topics in Catalysis* 54 (2011) 729